



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 753 550 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
15.01.1997 Bulletin 1997/03

(21) Application number: 95933602.5

(22) Date of filing: 04.10.1995

(51) Int. Cl.⁶: **C09D 5/24**, C09D 4/02,
C09D 133/04, C09D 179/00,
H01B 1/20, B32B 7/02,
B32B 27/18

(86) International application number:
PCT/JP95/02020

(87) International publication number:
WO 96/21699 (18.07.1996 Gazette 1996/33)

(84) Designated Contracting States:
DE FR GB NL

(30) Priority: 11.01.1995 JP 2419/95

(71) Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.
Osaka-shi, Osaka 530 (JP)

(72) Inventors:
• NISHIMURA, Yoshio
Sekisui Chemical Co., Ltd.
Mishima-gun Osaka 618 (JP)
• OTSUKA, Toshiharu
Sekisui Chemical Co., Ltd.
Mishima-gun Osaka 618 (JP)

• MURASHIMA, Masatoshi
Sekisui Chemical Co., Ltd.
Mishima-gun Osaka 618 (JP)
• MARUYAMA, Kouji
Sekisui Chemical Co., Ltd.
Siga
Shiga 520-30 (JP)
• SUEZAKI, Minoru
Sekisui Chemical Co., Ltd.
Saitama 349-01 (JP)

(74) Representative: Paul, Dieter-Alfred, Dipl.-Ing. et al
Fichtestrasse 18
41464 Neuss (DE)

(54) **CONDUCTIVE COATING COMPOSITION**

(57) The present invention is an electrically conductive paint composition comprising 100 parts by weight of a (meth)acrylate compound having at least two (meth)acryloyl groups in one molecule, 0.1 to 30 parts by weight of a particulate anilinic electrically conductive polymer, 1 to 100 parts by weight of an alkyl (meth)acrylate resin, 0.01 to 10 parts by weight of a photopolymerization initiator and 0 to 2000 parts by weight of an organic solvent. The compositions can be easily cured by active rays of light. The resulting electrically conductive film is excellent in surface hardness, transparency, resistance to chemicals, and abrasion resistance, and the paint compositions being excellent in storability. Thus, the electrically conductive paint compositions are suitable for antistatic materials in semiconductor-preparing processes.

EP 0 753 550 A1

DescriptionTechnical Field

5 This invention relates to electrically conductive paint compositions suitable for antistatic materials in semiconductor-preparing processes, and more particularly to electrically conductive organic paint compositions which are easily cured by active rays of light such as ultraviolet rays and visible rays or heating, and the obtained coating film is excellent in electrical conductivity.

10 Background Art

Electrically conductive organic polymers are being practically applied as electrically conductive fillers for electronic devices making use of the property as semiconductor, electrochromic materials utilizing the changes of absorption wavelength at the time of oxidation or reduction, battery electrode materials, electrochemical active substances, anti-static and electromagnetic wave shielding materials, etc.

15 In particular, electrically conductive polymers such as polythiophene, polypyrrole and polyaniline are stable in the air, and those with the electrical conductivity of 100 S/cm or more are electrically conductive polymers suited to practical use.

These electrically conductive polymers are treated by doping for forming a complex of a dopant and an electrically conductive organic polymer in order to provide them with an electrical conductivity of more than 1 S/cm. As this treatment, in such electrically conductive organic polymers as polypyrrole and polythiophene, it is relatively easy to dope by using gaseous dopant such as iodine and arsenic pentafluoride.

In this method, however, as the dopant is released from the electrically conductive polymer with the lapse of time, and the electrical conductivity is lowered.

25 In another doping such as a method of doping with anions by an electrochemical technique, although the electrical conductivity is relatively stable, the treating process is complicated, and it is not suited to mass production.

Electrically conductive materials including polyanilines show a stable electrical conductivity by the use of inorganic or organic protonic acid as dopant. Japanese Laid-open Patent Publication Hei 1-131,288 discloses a method of preparing an excellent paint by dissolving such doped polyanilines or polymer of aniline derivatives in a solvent. The doped polyanilines or polymer of aniline derivatives, however, dissolve only specified solvents such as N,N-dimethylformamide and N-methyl-2-pyrrolidone, etc. In addition, the coating film formed with the above-mentioned doped polyanilines have problems that the coating film hardness, resistance to solvent and resistance to chemicals are poor, that protonic acid as dopant effuses when it contacts with solvent or separates from polyanilines when it contact with alkalis, so that electrically conductivity falls. There is also an attempt to prepare a paint by dispersing divided polyaniline or polymer of aniline derivatives in paint binder without dissolving them in solvent. However, it is impossible to form a coating film good in electric conductivity and transparency, unless the above-mentioned polymers are dispersed in solvents thoroughly. Actually, a coating film which has good in hardness, electric conductivity and transparency has not been obtained as yet.

Japanese Laid-open Patent Sho. 60-60,166 proposes a paint which is cured by ultraviolet ray or visible ray in order to improve the hardness and resistance to solvent.

This paint is excellent in electrical conductivity and transparency, but since inorganic electrically conductive materials are contained, it is not easy to disperse the materials in the binder, a large amount of dispersant is needed, and moreover it takes a long time in dispersing them in the binder, and even after dispersing, because of re-coagulation, the storage life of the paint is poor.

45 Further, Japanese Laid-open Patent Hei 3-137,121, U.S. Patent 5,378,403, U.S. Patent 5,218,363, and U.S. Patent 5,324,583 also disclose electrically conductive compositions containing anilinic polymers.

This invention is provided to solve the problems.

It is a primary object of the invention to present an electrically conductive paint composition capable of forming a coating film excellent in transparency, hardness, resistance to solvent and resistance to chemicals especially to alkali, being easily cured, and the paint composition being excellent in storability.

50 The other object of the invention is to present an antistatic transparent articles coated with electrically conductive film having such excellent properties as mentioned above.

Disclosure of the Invention

55 The invention presents an electrically conductive paint composition comprising 100 parts by weight of a (meth)acrylate compound having at least two (meth)acryloyl groups in one molecule, 0.1 to 30 parts by weight of a particulate anilinic electrically conductive polymer, 1 to 100 parts by weight of an alkyl (meth)acrylate resin, 0.01 to 10 parts by weight of a photopolymerization initiator and 0 to 2000 parts by weight of an organic solvent.

The (meth)acrylate compound having at least two (meth)acryloyl groups in one molecule, which is a component of the composition, works as binder, and the particulate anilinic electrically conductive polymer is dispersed in the (meth)acrylate compound.

In particular, the (meth)acrylate compound has at least four (meth)acryloyl groups in one molecule is preferable.

5 The (meth)acrylate compound can be a compound of which polymerization is initiated by irradiating it with active rays of light such as ultraviolet ray or visible ray, or by heating it, so that crosslinking takes place to cure the film.

Examples of (meth)acrylate compound include, among others, ethyleneglycol di(meth)acrylate, diethyleneglycol di(meth)acrylate, triethyleneglycol di(meth)acrylate, tetraethyleneglycol di(meth)acrylate, nonaethyleneglycol di(meth)acrylate, polyethyleneglycol di(meth)acrylate, tripropyleneglycol di(meth)acrylate, tetrapropyleneglycol di(meth)acrylate, nonapropyleneglycol di(meth)acrylate, polypropyleneglycol di(meth)acrylate, pentaerythritol tri(meth)acrylate, dipentaerythritol penta(meth)acrylate, dipentaerythritol hexa(meth)acrylate, trimethylolpropane tri(meth)acrylate, glycerol tri(meth)acrylate, tris-(2-hydroxyethyl)-isocyanuric ester (meth)acrylate, 2,2-bis[4-acryloxy diethoxy]phenyl]propane, 2,2-bis[4-methacryloxy diethoxy]phenyl]propane, 3-phenoxy-2-propanoyl acrylate, 1,6-bis(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)hexyl ether, tetramethylolmethane tetra(meth)acrylate, dipentaerythritol tetra(meth)acrylate, pentaerythritol tetra(meth)acrylate, ditrimethylolpropane tetraacrylate, and caprolactone-modified dipentaerythritol hexa-acrylate.

Besides, (meth)acrylate compound possessing urethane bond within a molecule may be preferably used because it is excellent in hardness and the abrasion resistance of the coating film.

Examples of such (meth)acrylate compound include, among others, urethane prepolymers of pentaerythritol triacrylate hexamethylene diisocyanate, pentaerythritol triacrylate isophorone diisocyanate, pentaerythritol triacrylate tolylene diisocyanate, etc. Further, polyester (meth)acrylate compound which is based on ester bond and possesses at least two acryloyl groups in a molecule can be used as (meth)acrylate compound. Such polyester (meth)acrylate compound can be cured to form highly crosslinked structure so as to give high surface hardness and abrasion resistance to the resulting organic electrically conductive film.

25 Anilinic electrically conductive polymer used in the invention is a polymer of aniline or anilinic derivatives. Conventional anilinic electrically conductive polymer can be used without limitation, and commercially available, for example "Versicon" produced by Allied Signal Inc.,

Anilinic electrically conductive polymer is particulate. Usually primary particles agglomerate to give bigger particle having 3 to 100 μm of diameter.

30 The anilinic electrically conductive polymer has a mean particle size of preferably 1 μm or less, more preferably 0.4 μm or less, most preferably 0.1 μm or less.

Examples of anilinic derivative monomer include, among others, N-methyl aniline, N-ethyl aniline, diphenyl aniline, o-toluidine, m-toluidine, 2-ethyl aniline, 3-ethyl aniline, 2,4-dimethyl aniline, 2,5-dimethyl aniline, 2,6-dimethyl aniline, 2,6-diethyl aniline, 2-methoxy aniline, 4-methoxy aniline, 2,4-dimethoxy aniline, o-phenylene diamine, m-phenylene diamine, 2-aminobiphenyl, N,N-diphenyl-p-phenylene diamine.

The electrical conductivity of electrically conductive film formed by applying the electrically conductive paint composition of the invention can be varied in the range of 10^1 to $10^{11} \Omega/\square$ of surface intrinsic resistance, depending on the amount of the obtained anilinic polymer and thickness of the resulting film.

40 If the amount of the anilinic polymer is too low, the electrical conductivity of the obtained film is insufficient, and if too high, the effect of protecting anilinic polymer by cross linked binder decreased, so that abrasion resistance, chemical resistance, solvent resistance etc. are lowered.

The amount of the anilinic electrically conductive polymer is 0.1 to 30 parts by weight, preferably 0.1 to 10 parts by weight, more preferably 0.1 to 5 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

45 The photopolymerization initiator used in the invention can be an initiator which has properties of initiating polymerization of (meth)acrylate compound with active rays of light such as ultraviolet ray or visible ray.

Examples of the photopolymerization initiator activated by ultraviolet ray include, among others, sulfides such as sodium methyl dithiol carbamate sulfide, tetramethylthiuram monosulfide, diphenyl monosulfide, dibenzothiazoyl monosulfide, and dibenzothiazoyl disulfide; thioxanthone derivatives such as thioxanthone, ethylthioxanthone, 2-chlorothioxanthone, diethylthioxanthone and diisopropylthioxanthone; diazo compounds such as hydrazone, azobisisobutyronitrile, and benzene diazonium; aromatic carbonyl compounds such as benzoin, benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin isopropyl ether, benzophenone, dimethyl aminobenzophenone, Michler's ketone, benzyl anthraquinone, t-butyl anthraquinone, 2-methyl anthraquinone, 2-ethyl anthraquinone, 2-amino anthraquinone, 2-chloro anthraquinone, benzyl dimethyl ketal, and methyl phenyl glyoxylate; acetophenone derivatives such as 4-(2-hydroxyethoxy)phenyl(2-hydroxy-2-propyl)ketone, α -hydroxy- α,α' -dimethylacetophenone, 2,2-diethoxyacetophenone, 2,2-dimethoxyacetophenone; dialkylaminobenzoates such as methyl 2-dimethylaminobenzoate, ethyl p-dimethylaminobenzoate, butyl p-dimethylaminobenzoate, and isopropyl p-diethylaminobenzoate; peroxides such as benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, dicumyl peroxide, and cumene hydroperoxide; acridine derivatives such as 9-phenyl acridine, 9-p-methoxyphenyl acridine, 9-acetyl aminoacridine, and benzacridine; phenadine derivatives such as 9,10-dimethyl benzphenadine, 9-methyl benzphenadine, and 10-methoxy benzphenadine; quinoxaline derivatives such as 4',4'',6-tri-

methoxy-2,3-diphenyl quinoxaline; 2,4,5-triphenyl imidazolyl dimer; ketone halide; and acylated phosphorates compounds such as acylphosphin oxide, and acylphosphonate.

Examples activated by visible rays include, among others, 2-nitrofluorene, 2,4,6-triphenylpyridium tetrafluoroborate, 2,4,6-tris(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 3,3'-carbonyl biscumarine, and thio Michler's ketone.

The amount of the photopolymerization initiator is 0.01 to 10 parts by weight, preferably 0.02 to 5 parts by weight, more preferably 0.05 to 3 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

The (meth)acrylate resin used in the electrically conductive paint composition of the present invention works as dispersant which disperses the anilinic electrically conductive polymer in the (meth)acrylate compound as binder.

Examples of the (meth)acrylate monomer compound include, among others, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, propyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate. Examples of the homopolymer or copolymer of the (meth)acrylate include, among others, methyl (meth)acrylate polymer, ethyl (meth)acrylate polymer, propyl (meth)acrylate polymer, butyl (meth)acrylate, 2-ethylhexyl (meth)acrylate polymer, butyl (meth)acrylate / methyl (meth)acrylate copolymer.

If the molecular weight of the alkyl (meth)acrylate resin is too low, the dispersion properties decrease, so that transparency and electrical conductivity of the obtained organic electrically conductive film are lowered, the effect on thickening electrically conductive polymer paint is not exhibited, and the application properties of the paint deteriorate. If the molecular weight of the alkyl (meth)acrylate resin is too high, the viscosity of the paint becomes high excessively, so that the application properties of the paint deteriorate.

The alkyl (meth)acrylate resin has a molecular weight of preferably 100,000 to 1,000,000, preferably 300,000 to 800,000.

If the amount of the alkyl (meth)acrylate resin is too low, the above-mentioned dispersing effect is not exhibited, so that transparency and electrical conductivity of the obtained organic electrically conductive film are lowered, the effect on thickening electrically conductive polymer paint is not exhibited either, and the application properties of the paint deteriorate, and if too high, the abrasion resistance of the obtained film deteriorates.

The amount of the alkyl (meth)acrylate resin is 1 to 100 parts by weight, preferably 3 to 50 parts by weight, more preferably 5 to 25 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

The organic solvent used optionally in the electrically conductive paint composition of the present invention can be a solvent which does not dissolve the anilinic polymer and dissolves the alkyl (meth)acrylate compound and the alkyl (meth)acrylate resin. The organic solvent which has a too low boiling point or is high volatility brings about thickening of paint because of evaporation during applying, while the organic solvent having high boiling point takes long period of time for drying. Solvents having boiling point of about 70 to 160°C are preferable. Examples of the solvent include, among others, cyclohexanone, ethyleneglycol monomethylether (methyl cellosolve), ethyleneglycol monoethylether (ethyl cellosolve), diethyleneglycol dimethylether, butyl acetate, isopropylacetone, methylethylketone, toluene, xylene, anisole, and mixture thereof.

The amount of the solvent is 0 to 5000 parts by weight, preferably 5 to 1500 parts by weight, more preferably 100 to 1000 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

The electrically conductive paint composition of the invention may contain additives such as ultraviolet absorber, antioxidant, thermopolymerization inhibitor and others as required.

Examples of the ultraviolet absorber include, among others, salicylic acid ultraviolet absorber, benzophenone ultraviolet absorber, benzotriazole ultraviolet absorber, cyanoacrylate ultraviolet absorber. Examples of the antioxidant include, phenolic antioxidant, phosphorus antioxidant, sulfur antioxidant. Examples of the thermopolymerization inhibitor include, hydroquinone, p-methoxyphenol.

The above-mentioned photopolymerization initiator may contain amine compounds which accelerate photopolymerization in order to prevent photopolymerization velocity from being lowered by oxygen inhibition. Such amine compounds can be aliphatic amines, aromatic amines which are nonvolatile. Triethanolamine, methyldiethanolamine, etc. can be used.

Photopolymerization initiator possessing amino group such as dialkylaminobenzoates, Michler's ketone can also be used as the amino compound.

If the amount of the amino compound is too low, the photopolymerization velocity of (meth)acrylate compound is lowered so that the crosslinking is insufficient, and even if too high, the photopolymerization velocity reaches a plateau.

The amount of the amino compound is 0.01 to 10 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

As a method of preparing the anilinic electrically conductive polymer, for example, aniline or its derivative monomer and acid are dissolved in a solvent such as water or dimethylformamide (DMF), and an oxidizer solution is dropped in this solution with stirring to conduct oxidation polymerization of monomer.

In the oxidation and polymerization method the preferred monomer concentration in the reaction solution is 0.1 to 1 mole/liter.

Examples of the acid include, among others, an inorganic protonic acid such as hydrochloric acid, sulfuric acid or nitric acid; organic acid such as p-toluenesulfonic acid. Preferred acid concentration is 0.1 to 1 N.

Examples of the oxidizing agent include, among others, persulfate, hydrogen peroxide, permanganate, lead dioxide, dichromate, manganese dioxide and ferric chloride. Preferred concentration of the oxidizing agent is 0.1 to 1 mole/liter.

The alkyl (meth)acrylate resin can be produced by a conventional method such as solution polymerization method, emulsion polymerization method, suspension polymerization method, or bulk polymerization method.

The electrically conductive paint composition of the invention is obtained by mixing the alkyl (meth)acrylate resin, the anilinic electrically conductive polymer, optionally the solvent and agitating the resulting mixture to divide the anilinic electrically conductive polymer into 1 μm or less, preferably 0.4 μm or less, more preferably 0.1 μm or less, followed by adding (meth)acrylate compound, the photopolymerization initiator, and optionally the additives.

The mixing is carried out by means of a conventional mixing device such as sandmill, ballmill, attritor, high rotation speed agitator, three rolls, and others.

Objects of application of the electrically conductive paint composition include, for example, resin article such as film, sheet, plate or injection-molded article made of polyethylene, polypropylene, polymethacrylate, polyvinyl chloride, polycarbonate, polyethylene terephthalate, ABS resin, glass fiber reinforced plastic forms (FRP), polyimide, polyether ether ketone, polysulfone, polyphenylenesulfide, polyethersulfone, fluorite resin; metallic plate covered with glass ceramic or resin.

The prepared electrically conductive paint composition is applied on the objects by general method such as spray method, bar coating method, doctor blade method, roll coating method, or dipping method.

Examples of active ray include rays emitted from each source such as (ultra-) high pressure mercury lamp, halogen lamp, xenon lamp; nitrogen laser, He-Cd laser, Ar laser, and the like.

The irradiation intensity of active rays is preferred to be 50 to 5000 mJ/cm^2 . If it is too low, the curing of the obtained coating film is insufficient, and thereby abrasion resistance, hardness, etc. are lowered. If it is too high, the coating film is colored, thereby transparency is lowered.

The second electrically conductive paint composition is composed by adding a silane coupling agent and / or titanate coupling agent to the above-mentioned first electrically conductive paint composition.

The above-mentioned silane coupling agent increases dispersion of anilinic polymer in (meth)acrylic compound or organic solvent.

Examples of the silane coupling agent include, among others, vinyl triethoxysilane, vinyl trimethoxysilane, vinyl tris(β -methoxyethoxy)silane, γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane, β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, γ -mercaptopropyltrimethoxysilane, γ -aminopropyltriethoxysilane, N- β -(aminoethyl)- γ -aminopropyltrimethoxysilane, γ -ureidopropyltriethoxysilane, phenyltriethoxysilane, methyltriethoxysilane, methyltrimethoxysilane, polyethyleneoxide modified-silane monomer, polymethylethoxysiloxane, hexamethyldisilazane.

The above-mentioned titane coupling agent can be used for the same purpose, too.

Examples of the titane coupling agent include, among others, isopropyltriisostearoyltitanate, tetraisopropyl bis(diethylphosphate)titanate, tetraoctyl bis(ditridecylphosphate)titanate, tetra(2,2'-diallyloxymethyl-1-butyl) bis(di-tridecyl) phosphate titanate, isopropyltridecyl benzenesulfonyltitanate, bis(diethylpyrophosphate) oxyacetate titanate, bis(diethylpyrophosphate) ethylenetitanate, isopropyltrioctanoyltitanate, isopropylidimethacrylisostearoyltitanate, isopropylisostearoyldiacryltitanate, isopropyltri(diethylphosphate)titanate, isopropyltricumylphenyltitanate, isopropyltri(N-aminoethylaminoethyl)titanate, etc.

The particulate anilinic polymer can be treated with the coupling agents in advance. Examples of the treating method include a method wherein the coupling agent is added or sprayed to anilinic polymer with stirring, and a method wherein the coupling agent is dissolved in a solvent, to the resulting solution is added the anilinic polymer to give a mixture and then the solvent is evaporated from the mixture. The coupling agents may be dissolved in the solvent to be used for the electrically conductive paint composition of the present invention, followed by mixing the resulting solution with the particulate anilinic polymer.

If the amount of the coupling agent is too low, its adhesion to the particle surface of anilinic electrically conductive polymer is not insufficient, so that the electrically conductive film obtained loses transparency, and if too high, the hardness of the film is lowered.

The amount of the coupling agent is 0.1 to 10 parts by weight, preferably 0.2 to 8 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

In the second electrically conductive paint composition, the other components than the coupling agent, objects to which the paint composition is applied, and the electrically conductive film obtained can be the same as those of the first electrically conductive paint composition.

Next, the third electrically conductive paint composition is described.

The third electrically conductive paint composition comprises 100 parts by weight of (meth)acrylate compound having at least two (meth)acryloyl groups in one molecule, 0.1 to 30 parts by weight of particulate anilinic electrically conductive polymer, 1 to 100 parts by weight of alkyl (meth)acrylate resin, 0 to 200 parts by weight of thermosetting resin and 0 to 10 parts by weight of a curing agent.

The thermosetting resin can be any resin which is crosslinked and cured by heating. Examples of the thermosetting

resin include unsaturated polyester resin, epoxy resin, urethane resin and the like.

Usual unsaturated polyester resin, which is produced by dissolving unsaturated polyester in polymerizable monomer, can be used. The unsaturated polyester can be produced by known method such as esterifying unsaturated polybasic acid (or anhydride) with polyvalent alcohol.

5 Examples of the unsaturated polybasic acid include, among others, maleic anhydride, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, carbic acid, carbic anhydride, etc. If necessary, to the unsaturated polybasic acid can be added a saturated polybasic acid such as phthalic anhydride, isophthalic acid, terephthalic acid, monochlorophthalic acid, adipic acid, cinnamic acid or sebacic acid.

10 Examples of the polyvalent alcohol include, among others, glycols such as ethyleneglycol, diethyleneglycol, propyleneglycol, dipropyleneglycol, triethyleneglycol, butanediol, neopentylglycol, hydrogenated bisphenol A and bisphenol A ethyleneoxide adducts; tri- or higher valent alcohols such as pentaerythritol, glycerol and trimethylolpropane.

Examples of the polymerizable monomer used to dissolve the above-mentioned unsaturated polyester include, among others, styrene, vinyltoluene, divinylbenzene, methyl (meth)acrylate, ethyl methacrylate.

15 The unsaturated polyester is cured using organic peroxides such as methylethylketoneperoxide, benzoylperoxide, cumenehydroperoxide, lauroylperoxide; azo compounds such as azobisisobutyronitrile as curing agent or polymerization initiator. Curing accelerators can be used together with them. Examples of the curing accelerator include, among others, metal soaps such as cobalt naphthenate, cobalt octenoate, manganese naphthenate; aromatic tertiary amines such as dimethyl aniline; quaternary ammonium salts such as dimethyl benzyl ammonium chloride.

20 The epoxy resins used can be a known epoxy resin which has epoxy group(s) and can be cured with curing agents. Examples of the epoxy resins include, among others, bisphenol A type epoxy resins, novolak type epoxy resins and aliphatic epoxy resins.

Examples of the curing agents of epoxy resins include, among others, amines such as diethylenetriamine, triethylenetetramine, and metaphenylenediamine; acid anhydrides such as phthalic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, hexahydrophthalic anhydride; polyamine curing agents; polyamide curing agents; polysulfide curing agents.

25 The above-mentioned urethane resins are mixture of a polyol and a compound possessing at least two isocyanate groups within a molecule, and cause addition-polymerization between the polyol and the compound to be cured.

30 Examples of polyol include, among others, short-chain diols such as ethyleneglycol, 1,2-propane diol, 1,3-propane diol, neopentyl glycol, 1,2-butane diol, 1,3-butane diol, 1,4-butane diol, 2,3-butane diol, 1,5-heptane diol, 1,6-hexane diol, diethyleneglycol, dipropyleneglycol, and trimethylolpropane. Polyethyleneglycol, polypropyleneglycol, polyoxytetramethyleneglycol and the like can be used, too.

Other polyols include condensed polyester glycol, which are condensation products of adipic acid and ethyleneglycol, adipic acid and propane diol, adipic acid and neopentyl glycol, adipic acid and butane diol, and adipic acid and hexane diol.

35 The compounds possessing at least two isocyanate groups within a molecule include, for example, hexamethylene diisocyanate, methylene diphenyl diisocyanate, toluene-3,5-diisocyanate, xylene diisocyanate, methylene dicyclohexyl diisocyanate.

Urethane resins are not always necessary, but it is better to use them. The curing agents of urethane resins include, for example, triethylamine, triethylenediamine, triethanolamine, stannous octoate, dibutyltin laurate, and dibutyltin 2-ethylhexoate.

40 The amount of the thermosetting resin is 0 to 200 parts by weight, preferably 10 to 100 parts by weight, more preferably 15 to 60 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

The amount of the curing agent of thermosetting resin is 0 to 10 parts by weight, preferably 0.01 to 8 parts by weight, more preferably 0.02 to 5 parts by weight to 100 parts by weight of the (meth)acrylate compound.

45 In the third electrically conductive paint composition, the other components than the thermosetting resin and curing agent, that is, (meth)acrylate compound having at least two (meth)acryloyl groups in one molecule, particulate anilinic electrically conductive polymer having a mean particle size of 1 μm or less, and alkyl (meth)acrylate resin can be the same as those of the first electrically conductive paint composition.

The objects to which the third electrically conductive paint composition is to be applied, and the electrically conductive film obtained can be the same as those of the first electrically conductive paint composition.

50 After applying the third electrically conductive paint composition on the object in the same manner as in the first invention, it is heated so as to cure the paint composition, thereby obtaining a coating film of the electrically conductive paint.

This invention relates to a molded article coated with an electrically conductive film made of the first, second or third electrically conductive paint composition.

55 Examples of the above-mentioned molded articles include, among others, those which is obtained by applying the above-mentioned electrically conductive paint composition on a release film to form a coating, and laminating the resulting coating on a transparent plastic molded article, releasing the release film from the coating, and curing the coating to form the electrically conductive film.

When the electrically conductive paint composition is photo-setting type paint composition, it is irradiated with

active rays of light such as ultraviolet ray or visible ray, so that the paint composition is cured thereby obtaining a coating film of the electrically conductive paint.

When the electrically conductive paint composition is thermosetting type paint composition, it is heated under desired conditions, so that the paint composition is cured thereby obtaining a coating film of the electrically conductive paint.

The preferred articles to which the paint is applied include, for example, transparent plastic molded articles such as a film, a sheet, a plate and a container.

The materials of the article include, for example, polyvinyl chloride, acrylic resins, ABS resin, polycarbonate, polyethylene terephthalate, polyether ether ketone, polyphenylenesulfide, polysulfone, polyimide, polyetherimide, fluorocarbon resin.

The prepared electrically conductive paint composition is applied on the objects by general methods such as spray method, bar coating method, doctor blade method, roll coating method, and dipping method.

To laminate the resulting coating on a transparent plastic molded article, the coating is hot-pressed on the molded article. The release film can be released from the coating after the electrically conductive film is formed. The preferred release film is transparent plastic film which has a smooth surface and include, for example, polyolefin film, polyester film, polyester biaxial orientated film. The higher is the smoothness of the film surface, the higher is the smoothness of the electrically conductive film, so that transparent plastic molded antistatic articles having high surface smoothness can be obtained.

The electrically conductive film is preferably 0.5 to 10 μm in thickness, because the electrically conductivity is not sufficient if too thin, and the transparency decreases if too thick.

In addition, the present invention provides a molded article coated with an electrically conductive film, which is obtained by forming a transparent resin layer on a molded article, and then applying any one of the first, the second and the third electrically conductive paint composition on the resin layer to form the electrically conductive film. The above-mentioned transparent resin layer is interlaid between the molded article and the electrically conductive film to increase adhesion between them.

The first embodiment of the molded article having the interlayer is obtained by applying the above-mentioned electrically conductive paint composition on a release film to form a coating, curing the coating to form the electrically conductive film, forming a transparent resin layer on a transparent plastic molded article, laminating the electrically conductive film of the release film on the transparent resin layer of the molded article, and releasing the release film from the electrically conductive film.

The second embodiment of the molded article having the interlayer is obtained by applying the electrically conductive paint composition according to any one of claim 1 to 11 on first release film to form a coating, curing the coating to form the electrically conductive film, forming a transparent resin layer on second release film, laminating the transparent resin layer of the second release film on a transparent molded article, releasing the second release film from the transparent resin layer, laminating the electrically conductive film of the first release film on the transparent resin layer transferred on the molded article, and releasing the first release film from the electrically conductive film.

An example of the process for preparation of the first embodiment of the molded article comprises the first step of applying the above-mentioned electrically conductive paint composition on a transparent plastic release film to form a coating, the second step of curing the coating to form the electrically conductive film, the third step of forming a transparent resin layer on a transparent plastic molded article, the fourth step of laminating the electrically conductive film of the release film on the transparent resin layer of the molded article, and the fifth step of releasing the release film from the electrically conductive film.

The transparent resin layer is usually made of saturated thermoplastic resin, preferably polyester resin, which is exemplified by copolymer of polyol and polyvalent carboxylic acid.

The polyvalent carboxylic acid includes, among others, aromatic dicarboxylic acid such as terephthalic acid, isophthalic acid, orthophthalic acid; aliphatic dicarboxylic acid such as 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanedioic acid.

Examples of polyol include, among others, ethyleneglycol, 1,2-propyleneglycol, 1,4-butane diol, 1,5-pentane diol, 1,6-hexane diol, neopentylglycol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, polyethyleneglycol, polytetramethylene glycol, 1,4-cyclohexanedimethanol, bisphenol A ethyleneoxide adducts.

Commercially available products of the saturated polyester resin are exemplified by "Chemit" produced by Toray Inc., "Viron" produced by Toyoboseki Co., Ltd., "Vitel" produced by Goodyear Inc., and the like.

The softening point of the saturated polyester resin is preferably 50 to 150°C, because the resin is hard to handle owing to strong adhesivity if too low, and heat deformation of substrate can be caused in lamination owing to elevated temperature if too high. The above-mentioned softening point is measured by ring and ball method.

An example of the process for preparation of the second embodiment of the molded article comprises the first step of applying the above-mentioned photo-setting type electrically conductive paint composition on first transparent plastic release film to form a coating, the second step of curing the coating to form the electrically conductive film by irradiating it with active rays of light such as ultraviolet ray or visible ray, the third step of forming a transparent resin layer on sec-

and transparent plastic release film, the fourth step of laminating the transparent resin layer of the second release film on a transparent molded article, the fifth step of releasing the second release film from the transparent resin layer, the sixth step of laminating the electrically conductive film of the first release film on the transparent resin layer transferred on the molded article, and the seventh step of releasing the first release film from the electrically conductive film.

The first and second release films and the photosetting type electrically conductive paint composition can be the same as those mentioned above.

In the process for preparation of the second embodiment of the molded article, the materials of the transparent resin layer can be the same saturated polyester resin as those of the first embodiment of the molded article.

Since the first and second electrically conductive paint compositions according to the present invention are constituted as above, they are easily cured by active rays of light such as ultraviolet rays and visible rays to form the electrically conductive film, and the third electrically conductive paint composition is easily cured by heat treatment. The obtained electrically conductive film is excellent in surface hardness, chemical resistance, abrasion resistance, and the electrical conductivity, transparency and the paint compositions has good storability.

The electrically conductive paint compositions of the invention are used as antistatic materials such as semiconductor appliance etc.

Best Mode for Carrying Out the Invention

Some of the preferred embodiments of the invention are described in detail below.

Example 1

Preparation of anilinic polymer

160 g (0.8 mole) of p-toluene sulfonic acid was dissolved in 1000 ml of deionized water and the obtained solution was divided into two portions of 500 ml each. To one of them was added 36.5 ml (0.4 mol) of aniline, while to the other was added 91 g of ammonium peroxodisulfate. Then, in a separable flask reactor furnished with condenser, agitator and dripping funnel, was charged the above-mentioned p-toluene sulfonic acid aqueous solution containing aniline, and while suppressing temperature rise in water bath, was dripped 500 ml of the p-toluene sulfonic acid aqueous solution containing ammonium peroxodisulfate over 30 minutes and the resulting mixture was agitated for 3 hours.

The sediment was filtered off and washed with methanol fully, and a green powder of anilinic polymer was obtained. (mean particle size : 0.3 μ m).

Preparation of anilinic polymer dispersion

Anilinic polymer obtained	20 parts by weight
Polymethylmethacrylate (Negami Co., Ltd. "Hipearl HPA")	40 parts by weight
weight-average molecular weight	500,000
Xylene	140 parts by weight

The obtained composition was treated with attritor for 8 hours to finely divide the anilinic polymer, thereby preparing anilinic polymer dispersion.

It was observed with electron microscope that the anilinic polymer particle has less than 0.01 μ m of mean particle size.

Preparation of electrically conductive paint composition

5

10

Anilinic polymer dispersion	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone (Nippon Kayaku Co., Ltd., "Kayacure DETX")	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

15

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition.

Preparation of electrically conductive film

20

The electrically conductive paint composition was applied on a transparent polymethylmethacrylate plate by bar coating method, and an exposure of 1000 mJ/cm² was emitted by a high pressure mercury lamp, thereby forming an electrically conductive film of 2 μm thick.

Example 2

25

30

35

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Hexafunctional urethane acrylate (Kyoisha Yushi Co., Ltd., "UA-306T")	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylanimobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

40

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 3

45

50

55

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Polyester acrylate (Toa Gosei Chemical Co., Ltd., "M-9050")	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 1.

Example 4

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Tetramethylolmethane tetraacrylate (Shinnakamura Chemical Co., Ltd., "A-TMMT")	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 1.

Example 5

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	5 parts by weight
Tetramethylolmethane tetraacrylate (Shinnakamura Chemical Co., Ltd., "A-TMMT")	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 1.

Example 6Preparation of anilinic polymer dispersion

Anilinic polymer obtained in Example 1	20 parts by weight
Polymethylmethacrylate (Negami Co., Ltd. "Hipearl HPA", weight-average molecular weight : 500,000)	80 parts by weight
Xylene	100 parts by weight

The obtained composition was treated with attritor for 8 hours to finely divide the anilinic polymer, thereby preparing anilinic polymer dispersion.

It was observed with electron microscope that the anilinic polymer particle has less than 0.01 μm of mean particle size.

Preparation of electrically conductive paint composition

5

Anilinic polymer dispersion	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

10

15

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 1.

Comparative Example 1

20

Preparation of anilinic polymer dispersion

25

Anilinic polymer obtained in Example 1	20 parts by weight
Xylene	180 parts by weight

30

The obtained composition was treated with attritor for 8 hours to finely divide the anilinic polymer, thereby anilinic polymer dispersion was prepared.

Preparation of electrically conductive paint composition

35

Anilinic polymer dispersion	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

40

45

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 1.

55

Comparative Example 2Preparation of anilinic polymer dispersion

5

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	2 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

10

15

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 1.

20 Comparative Example 3Preparation of anilinic polymer dispersion

25

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	500 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

30

35

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 1.

40 Example 7Preparation of organodielectric polymer paint

45

Anilinic polymer obtained in Example 1	10 parts by weight
γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (Shinetsu Chemical Co., Ltd. "KBM-503")	5 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	1 part by weight
Polymethylmethacrylate (Negami Co., Ltd. "Hipearl HPA")	50 parts by weight
weight-average molecular weight	500,000
Xylene	600 parts by weight

50

55

The obtained composition was treated with attritor for 8 hours to finely divide the anilinic polymer, thereby preparing an electrically conductive paint composition.

It was observed with electron microscope that the anilinic polymer particle has less than 0.01 μm of mean particle size.

Preparation of electrically conductive film

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 8

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 1, except that the amount of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed from 5 parts by weight to 0.3 part by weight.

Example 9

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 5 parts by weight of isopropyltriisostearoyltitanate (Ajinomoto Co., Ltd., "KR-TTS").

Example 10

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 0.3 part by weight of isopropyltriisostearoyltitanate (Ajinomoto Co., Ltd., "KR-TTS").

Example 11

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 7, except that the amount of Anilinic polymer in Example 7 was changed from 10 parts by weight to 0.5 part by weight.

Example 12

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed in the same procedure as in Example 7, except that the amount of Anilinic polymer in Example 7 was changed from 10 parts by weight to 25 parts by weight.

Example 13

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 5 parts by weight of γ -glycidoxypyltrimethoxysilane.

Example 14

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 0.3 part by weight of γ -glycidoxypyltrimethoxysilane.

Example 15

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 5 parts by weight of tetraisopropyl bis(dioctylphosphate)titanate.

Example 16

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of

γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 0.3 part by weight of tetraisopropyl bis(dioctylphosphate)titanate.

Example 17

Preparation of Anilinic polymer dispersion

Anilinic polymer powder (Allied Signal INC. "Versicon")	20 parts by weight
Polymethylmethacrylate (Negami Co., Ltd. "Hipearl HPA")	40 parts by weight
weight-average molecular weight	500,000
Xylene	140 parts by weight

The obtained composition was treated with attritor for 8 hours to finely divide the anilinic polymer, thereby preparing anilinic polymer dispersion.

Preparation of electrically conductive paint composition

Anilinic polymer dispersion	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
2,4-Diethylthioxanthone	0.1 part by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	0.1 part by weight
Xylene	150 parts by weight
The mean particle size of anilinic polymer particle after dispersion	0.02 μm

Preparation of electrically conductive film

Electrically conductive paint composition was prepared in the same manner. An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 18

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 17, except that the amount of anilinic polymer dispersion was changed from 100 parts by weight to 2 parts by weight.

Example 19

Changing organic solvent to methylisobutylketone and ethylcellosolve, electrically conductive paint composition consisting of the following components was prepared in the same procedure as in Example 1.

Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
Anilinic polymer obtained in Example 1	3.5 parts by weight
Polymethylmethacrylate (Negami Co., Ltd. "Hipearl HPA")	22 parts by weight
weight-average molecular weight	500,000
2,4-Diethylthioxanthone	3.1 parts by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	3.0 parts by weight
Methylisobutylketone	120 parts by weight
Ethylcellosolve	480 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 20

Electrically conductive paint composition consisting of the following components was prepared in the same procedure as in Example 19.

Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
Anilinic polymer obtained in Example 1	3.5 parts by weight
Polymethylmethacrylate (Negami Co., Ltd. "Hipearl HPA")	22 parts by weight
weight-average molecular weight	300,000
2,4-Diethylthioxanthone	3.0 parts by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	3.0 parts by weight
Methylisobutylketone	120 parts by weight
Ethylcellosolve	480 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 21

Electrically conductive paint composition consisting of the following components was prepared in the same procedure as in Example 19.

Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
Anilinic polymer obtained in Example 1	3.5 parts by weight
Polymethylmethacrylate (Negami Co., Ltd. "Hipearl HPA")	22 parts by weight
weight-average molecular weight	700,000
2,4-Diethylthioxanthone	3.0 parts by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	3.0 parts by weight
Methylisobutylketone	120 parts by weight
Ethylcellosolve	480 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 22

Changing polymethylmethacrylate in example 19 to butylacrylate / methylmethacrylate copolymer, electrically conductive paint composition consisting of the following components was prepared in the same procedure as in Example 19.

Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
Anilinic polymer obtained in Example 1	3.5 parts by weight
Butylacrylate / methylmethacrylate copolymer (Negami Co., Ltd. "Hipearl M-6402")	22 parts by weight
weight-average molecular weight	330,000
2,4-Diethylthioxanthone	3.0 parts by weight
Ethyl 4-dimethylaminobenzoate	3.0 parts by weight
Methylisobutylketone	120 parts by weight
Ethylcellosolve	480 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 23

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 22. An electrically conductive film of 4 μm thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Comparative example 4

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 0.05 part by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane.

Comparative example 5

An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 20 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimeth-

oxysilane.

Comparative example 6

5 An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 0.05 part by weight of isopropyltriisostearoyltitanate.

Comparative example 7

10 An electrically conductive film was formed in the same procedure as in Example 7, except that 5 parts by weight of γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane in Example 7 was changed to 20 parts by weight of isopropyltriisostearoyltitanate.

Comparative example 8

(described in Japanese Laid-open Patent Hei 3-137,121)

Electrically conductive paint composition consisting of the following components was prepared.

20

Epoxymethacrylate (Showa kobunshi Co., Ltd. "R804")	100 parts by weight
Anilinic polymer	17 parts by weight
Modifier (Shell Chemical Co., Ltd. "SBS TR1184")	23 parts by weight
25 Benzoyl isopropyl ether	1 part by weight

25

30 An electrically conductive film of 30 μ m thick was formed using the electrically conductive paint composition in the same procedure as in Example 1.

Example 24

Preparation of electrically conductive paint composition

35

40 Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1 (mean particle size of anilinic polymer : 0.01 μ m or less)	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	20 parts by weight
45 Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

50

Preparation of electrically conductive film

The composition was agitated with attritor for 20 minutes to prepare electrically conductive paint composition.

55 The electrically conductive paint composition was applied on a polymethylmethacrylate plate by bar coating method, and cured by heating at 80°C for 30 minutes, thereby forming an electrically conductive film of 2 μ m thick.

Example 25

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	50 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	50 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 26

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Epoxy resin (Yuka Shell Showa Epoxy Co., Ltd. "Epicoat 828")	20 parts by weight
Diethylenetriamine	1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 27

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	50 parts by weight
Epoxy resin	50 parts by weight
Diethylenetriamine	1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 28

5

10

15

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Hexamethylenediisocyanate	7 parts by weight
Polyethyleneglycol (average molecular weight : 458)	13 parts by weight
Dibutyl tindilaurate	1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

20 Example 29

25

30

35

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	50 parts by weight
Hexamethylenediisocyanate	18 parts by weight
Polyethyleneglycol (average molecular weight : 458)	32 parts by weight
Dibutyl tindilaurate	1 part by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 30

40

45

50

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	10 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	20 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

55 An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 31

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	200 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	20 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 32

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	100 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 33

Anilinic polymer powder (Allied Signal INC. Ltd. "Versicon", mean particle size : 3 to 100 μm)	5 parts by weight
Polymethylmethacrylate	5 parts by weight
Xylene	100 parts by weight

The obtained composition was treated with attritor for 8 hours to finely divide the anilinic polymer(mean particle size : 0.1 to 0.2 μm). 90 parts by weight of pentaerythritol triacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "Kayarad PET-30") and 1 part by weight of the solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight) (Kishida Chemical Co., Ltd.) were added thereto and the whole was agitated with attritor for 5 minutes, and then 800 parts by weight of xylene was added to adjust the solid content to 10% by weight, thereby preparing electrically conductive paint composition.

The electrically conductive paint composition was applied on a polymethylmethacrylate plate by dipping method, and cured by heating at 120°C for 2 hours, thereby forming an electrically conductive film of 2 μm thick.

Comparative Example 9Preparation of anilinic polymer dispersion

5

10

Anilinic polymer obtained in Example 1	20 parts by weight
Xylene	180 parts by weight

The composition was agitated with attritor for 8 hours to finely divide the anilinic polymer, thereby preparing anilinic polymer dispersion.

15

Preparing of electrically conductive paint composition

20

25

Anilinic polymer dispersion	100 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	20 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

30

An electrically conductive film of 2 μ m thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

35 Comparative Example 10

40

45

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	0.5 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	20 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

50

An electrically conductive film of 2 μ m thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

55

Comparative Example 11

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	500 parts by weight
Dipentaerythritol hexaacrylate (Nippon Kayaku Co., Ltd., "DPHA")	80 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	20 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Comparative Example 12

Anilinic polymer dispersion obtained in Example 1	100 parts by weight
Unsaturated polyester resin (Showa kobunshi Co., Ltd. "Rigorack G-2141")	100 parts by weight
Cobalt naththenate (metal content : 6% by weight)	0.2 part by weight
Solution of methylethylketoneperoxide in dimethylphthalate (55% by weight)	2.0 parts by weight
Xylene	150 parts by weight

An electrically conductive film of 2 μm thick was formed using the obtained composition in the same manner as Example 24.

Example 34Preparation of electrically conductive film

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 1. The obtained composition was applied on a polyethyleneterephthalate (hereinafter referred to as the "PET") film (Teijin, Ltd., "Tetron Film", 25 μm thick) with bar coater, thereby forming a coating of 2 μm thick.

The resulting coating was laminated on an acrylic resin plate by hot pressing at a temperature of 90°C and a pressure of 4 kg/cm^2 . Next, an exposure of 1000 mJ/cm^2 was emitted by a high pressure mercury lamp, thereby forming an electrically conductive film of 2 μm thick. Then the PET was released to obtain an antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film.

Example 35

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that 100 parts by weight of hexafunctional urethane acrylate (Kyoeisha Yushi Co., Ltd., "UA-306T") was used instead of dipentaerythritol hexaacrylate. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Example 36

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that 100 parts by weight of polyester acrylate (Toa Gosei Chemical Co., Ltd., "M-9050") was used instead of dipentaerythritol hexaacrylate. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Example 37

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that 100 parts by weight of tetramethylolmethane tetraacrylate (Shinnakamura Chemical Co., Ltd., "A-TMMT") was used instead of dipentaerythritol hexaacrylate. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Example 38

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that the amount of anilinic polymer dispersion obtained in Example 1 was changed to 20 parts by weight. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Example 39

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that 100 parts by weight of anilinic polymer dispersion obtained in Example 6 was used instead of anilinic polymer dispersion obtained in Example 1. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Example 40

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that 100 parts by weight of anilinic polymer dispersion obtained in Example 17 was used instead of anilinic polymer dispersion obtained in Example 1. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Example 41

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 40, except that the amount of anilinic polymer dispersion obtained in Example 17 was changed to 2 parts by weight. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Comparative Example 13

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that 100 parts by weight of anilinic polymer dispersion obtained in Comparative Example 1 was used instead of anilinic polymer dispersion obtained in Example 1. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Comparative Example 14

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that the amount of anilinic polymer dispersion obtained in Example 1 was changed to 2 parts by weight. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Comparative Example 15

Electrically conductive paint composition was prepared in the same procedure as in Example 34, except that the amount of anilinic polymer dispersion obtained in Example 1 was changed to 500 parts by weight. Then using the composition, an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 34.

Example 42

The electrically conductive paint composition obtained in Example 34 was applied on an acrylic resin plate by bar coating method, and an exposure of 1000 mJ/cm^2 was emitted by a high pressure mercury lamp, thereby preparing an antistatic transparent plastic plate of which the acrylic resin plate was coated with the electrically conductive film of 2 μm thick.

Example 43

An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film was prepared in the same procedure as in Example 42, except that the electrically conductive paint composition obtained in Example 35 was used.

Example 44

An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film was prepared in the same procedure as in Example 42, except that the electrically conductive paint composition obtained in Example 36 was used.

Example 45

An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film was prepared in the same procedure as in Example 42, except that the electrically conductive paint composition obtained in Example 37 was used.

Example 46

An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film was prepared in the same procedure as in Example 42, except that the electrically conductive paint composition obtained in Example 38 was used.

Example 47

An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film was prepared in the same procedure as in Example 42, except that the electrically conductive paint composition obtained in Example 39 was used.

Example 48

An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film was prepared in the same procedure as in Example 42, except that the electrically conductive paint composition obtained in Example 40 was used.

Example 49

An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film was prepared in the same procedure as in Example 42, except that the electrically conductive paint composition obtained in Example 41 was used.

Example 50Preparation of composition for transparent resin layer

5

Saturated polyester resin (Toray Inc. "Chemit R-99")	30 parts by weight
Methylethylketone	14 parts by weight
Toluene	56 parts by weight

10

These components were mixed to prepare composition for transparent resin layer.

15 The electrically conductive paint composition obtained in Example 34 was applied on a PET film with bar coater, thereby forming a coating of 2 μm thick. Next, an exposure of 1000 mJ/cm^2 was emitted by a high pressure mercury lamp, thereby forming an electrically conductive film.

Separately, the composition for transparent resin layer was applied on an acrylic resin plate with bar coater, thereby forming an transparent resin layer of 2 μm thick.

20 The electrically conductive film was laminated on the transparent resin layer by hot pressing at a temperature of 90°C and a pressure of 4 kg/cm^2 . Then the PET film was released from the electrically conductive film to obtain an anti-static transparent plastic plate coated with the electrically conductive film of 2 μm thick.

Example 51

25 An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 50, except that 30 parts by weight of saturated polyester resin (Toray Inc. "Chemit R-274") was used as a component of the composition.

Example 52

30

The electrically conductive paint composition obtained in Example 50 was applied on first PET film with bar coater, thereby forming a coating of 2 μm thick. Next, an exposure of 1000 mJ/cm^2 was emitted by a high pressure mercury lamp, thereby forming an electrically conductive film.

35 Separately, the composition for transparent resin layer obtained in Example 50 was applied on second PET Film with bar coater, thereby forming an transparent resin layer of 2 μm thick.

The electrically conductive film was laminated on the transparent resin layer by hot pressing at a temperature of 90°C and a pressure of 4 kg/cm^2 . Then the first PET film was released from the electrically conductive film to obtain an antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film of 2 μm thick.

Example 53

40 An antistatic transparent plastic plate coated with the electrically conductive film of 2 μm thick was prepared in the same procedure as in Example 52, except that 30 parts by weight of saturated polyester resin (Toray Inc. "Chemit R-274") was used as a component of the composition.

45

Evaluation test of antistatic transparent plastic plate

The antistatic transparent plastic plate obtained in Examples and Comparative Examples were tested in the following performance items. The test results are shown in Table 1 to 7.

50

(1) Surface intrinsic resistance

The test conformed to ASTM D257.

55 (2) Total ray transmittance

The test conformed to ASTM D1003

(3) Pencil hardness

This hardness was measured with pencil hardness tester, conforming to JIS K5400.

5 (4) Haze

The cloud value was tested in accordance with ASTM D1003.

(5) Surface smoothness

10

The average roughness(Ra) on centerline was measured in accordance with JIS B0651.

(6) Abrasion resistance

15 The surface was observed with the eye, after moving a test piece 100 times on steel wool(#0000) under 1 kg/cm² of load.

The criteria are as follows:

- 20
- 1 : A large number of marrings are observed.
 - 2 : A fair number of marrings are observed.
 - 3 : A couple of marrings are observed.
 - 4 : Few marrings are observed.
 - 5 : No marrings are observed.

25 (7) Bending workability

The plate or molded object which was coated with the electrically conductive film was heated at a temperature of 120°C for 10 minutes, and then was bended along the surface of the pipe having a known external diameter. Observing the state of crack development in the electrically conductive film, the smallest curvature radius, there no crack developed was determined.

30

35

40

45

50

55

Table 1

Example No.	Surface intrinsic resistance (Ω/\square)	Total ray transmittance (%)	Surface hardness	Haze	Abrasion resistance	Bending workability
1	2×10^6	80.6	5H	2.7	5	60
2	2×10^6	81.0	5H	2.7	5	45
3	1×10^6	80.3	5H	2.8	5	45
4	2×10^6	80.8	5H	2.8	5	45
5	2×10^8	81.2	5H	1.5	5	70
6	2×10^6	81.5	5H	2.7	5	-
7	5×10^6	86.1	5H	2.3	5	-
8	5×10^6	84.5	5H	2.4	5	-
9	5×10^6	86.4	5H	2.3	5	-
10	5×10^6	84.3	5H	2.5	5	-
11	4×10^8	86.2	5H	2.0	5	-
12	1×10^6	83.9	5H	3.0	5	-
13	5×10^6	86.6	5H	3.1	5	-
14	5×10^6	84.2	5H	3.2	5	-
15	6×10^6	87.0	5H	3.1	5	-
16	5×10^6	84.3	5H	3.0	5	-
17	2×10^6	80.7	5H	2.6	5	60
18	2×10^8	81.4	5H	1.6	5	-
19	1×10^8	85.0	4H	1.7	5	60
20	8×10^6	78.2	4H	3.1	5	-
21	7×10^6	81.5	4H	2.0	5	-
22	7×10^6	81.5	4H	2.1	5	-
23	1×10^5	80.5	4H	3.0	5	-

Table 2

Comparative Example No.	Surface intrinsic resistance (Ω/\square)	Total ray transmittance (%)	Surface hardness	Haze	Abrasion resistance	Bending workability
1	2×10^7	63.3	5H	4.8	5	120
2	3×10^{12}	80.4	5H	-	-	-
3	$< 10^6$	61.3	5H	7.4	3	15
4	5×10^6	80.9	5H	2.0	4	30
5	5×10^6	87.1	H	-	4	-
6	6×10^6	80.6	5H	-	4	-
7	6×10^6	87.3	H	-	4	-
8	2×10^4	opaque	H	opaque	-	-

Table 3

Example No.	Surface intrinsic resistance (Ω/\square)	Total ray transmittance (%)	Surface hardness	Haze	Abrasion resistance	Bending workability
24	2×10^6	80.6	6H	2.7	5	45
25	2×10^6	81.0	5H	-	-	-
26	1×10^6	80.3	5H	2.7	5	45
27	2×10^6	80.8	5H	-	-	-
28	2×10^6	81.2	6H	2.8	5	45
29	2×10^6	81.5	5H	-	-	-
30	3×10^6	82.5	5H	-	-	-
31	1×10^6	79.8	5H	-	-	-
32	2×10^6	81.2	5H	-	-	-
33	1×10^7	-	5H	-	-	-

Table 4

Comparative Example No.	Surface intrinsic resistance (Ω/\square)	Total ray transmittance (%)	Surface hardness	Haze	Abrasion resistance	Bending workability
9	2×10^7	63.6	5H	4.8	5	120
10	3×10^{12}	81.0	5H	1.1	5	-
11	$< 10^6$	61.3	5H	1.7	5	15
12	2×10^6	80.8	H	2.6	5	15

Table 5

Example No.	Surface intrinsic resistance (Ω/\square)	Total ray transmittance (%)	Surface hardness	Haze	Surface smoothness (μm)	Abrasion resistance	Bending workability
34	2×10^6	80.6	5H	2.2	0.2	5	60
35	2×10^6	81.0	5H	2.0	0.2	5	45
36	1×10^6	80.3	5H	2.2	0.2	5	45
37	2×10^6	80.8	5H	2.0	0.2	5	45
38	2×10^8	81.2	5H	1.3	0.2	5	-
39	2×10^6	81.5	5H	2.7	0.2	5	-
40	2×10^6	80.7	5H	2.6	0.2	5	-
41	2×10^8	81.4	5H	1.9	0.2	5	-

Table 6

Comparative Example No.	Surface intrinsic resistance (Ω/\square)	Total ray transmittance (%)	Surface hardness	Haze	Surface smoothness (μm)	Abrasion resistance	Bending workability
13	2×10^7	63.6	5H	3.6	0.2	5	120
14	3×10^{12}	80.4	5H	1.2	0.2	5	-
15	$< 10^6$	61.3	5H	5.6	0.2	5	15

Table 7

Example No.	Surface intrinsic resistance (Ω/\square)	Total ray transmittance (%)	Surface hardness
42	2×10^6	83.6	5H
43	2×10^6	85.1	5H
44	1×10^6	84.0	5H
45	2×10^6	84.2	5H
46	2×10^8	84.7	5H
47	2×10^6	84.5	5H
48	2×10^6	83.7	5H
49	2×10^8	85.0	5H
50	2×10^6	83.6	5H
51	2×10^6	83.2	5H
52	2×10^6	82.7	5H
53	2×10^6	83.1	5H

Industrial Applicability

The electrically conductive paint compositions according to the present invention can be easily cured by ultraviolet rays or visible rays or heating, thereby forming an electrically conductive film. The resulting electrically conductive film is excellent in surface hardness, transparency, resistance to chemicals, and abrasion resistance, and the paint compositions being excellent in storability. Thus, the electrically conductive paint compositions are suitable for antistatic materials in semiconductor-preparing processes.

Claims

1. An electrically conductive paint composition comprising 100 parts by weight of a (meth)acrylate compound having at least two (meth)acryloyl groups in one molecule, 0.1 to 30 parts by weight of a particulate anilinic electrically conductive polymer, 1 to 100 parts by weight of an alkyl (meth)acrylate resin, 0.01 to 10 parts by weight of a photopolymerization initiator and 0 to 2000 parts by weight of an organic solvent.
2. A composition according to claim 1, wherein the anilinic electrically conductive polymer has a mean particle size of 1 μm or less.
3. A composition according to claim 1 or 2, wherein the (meth)acrylate compound has at least four (meth)acryloyl groups in one molecule.

4. A composition according to any one of claim 1 to 3, wherein a content of the anilinic electrically conductive polymer is 0.1 to 5 parts by weight.
5. A composition according to any one of claim 1 to 4, wherein a content of the alkyl (meth)acrylate resin is 5 to 25 parts by weight.
6. A composition according to any one of claim 1 to 5, wherein the alkyl (meth)acrylate resin has a molecular weight of 300,000 to 1,000,000.
7. A composition according to any one of claim 1 to 6, which comprises further 0.1 to 10 parts by weight of a silane coupling agent and / or titanate coupling agent.
8. A composition according to any one of claim 1 to 7, wherein the anilinic electrically conductive polymer has mean particle size of 1 μm or less.
9. An electrically conductive paint composition comprising 100 parts by weight of (meth)acrylate compound having at least two (meth)acryloyl groups in one molecule, 0.1 to 30 parts by weight of particulate anilinic electrically conductive polymer, 1 to 100 parts by weight of alkyl (meth)acrylate resin, 0 to 200 parts by weight of thermosetting resin and 0 to 10 parts by weight of a curing agent.
10. A composition according to claim 9, wherein the anilinic electrically conductive polymer has mean particle size of 1 μm or less.
11. A composition according to claim 9 or 10, wherein a content of the thermosetting resin is 15 to 60 parts by weight.
12. A molded article coated with an electrically conductive film made of the electrically conductive paint composition according to any one of claim 1 to 11.
13. A molded article according to claim 12, which is obtained by applying the electrically conductive paint composition according to any one of claim 1 to 11 on a release film to form a coating, and laminating the coating on a transparent plastic molded article and curing the coating to form the electrically conductive film.
14. A molded article coated with an electrically conductive film, which is obtained by forming a transparent resin layer on a molded article, and applying the electrically conductive paint composition according to any one of claim 1 to 11 on the resin layer to form the electrically conductive film.
15. A molded article according to claim 14, which is obtained by applying the electrically conductive paint composition according to any one of claim 1 to 11 on a release film to form a coating, curing the coating to form the electrically conductive film, forming a transparent resin layer on a transparent plastic molded article, laminating the electrically conductive film of the release film on the transparent resin layer of the molded article, and releasing the release film from the electrically conductive film.
16. A molded article according to claim 14, which is obtained by applying the electrically conductive paint composition according to any one of claim 1 to 11 on first release film to form a coating, curing the coating to form the electrically conductive film, forming a transparent resin layer on second release film, laminating the transparent resin layer of the second release film on a transparent molded article, releasing the second release film from the transparent resin layer, laminating the electrically conductive film of the first release film on the transparent resin layer transferred on the molded article, and releasing the first release film from the electrically conductive film.
17. A molded article according to any one of claim 1 to 16, wherein the electrically conductive film is 0.5 to 10 μm in thickness.
18. A molded article according to any one of claim 1 to 17, wherein the form of the molded article is selected from the group consisting of a film, a sheet, a plate and a container.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/02020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁶ C09D5/24, C09D4/02, C09D133/04, C09D179/00, H01B1/20, B32B7/02, B32B27/18 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁶ C09D5/24, C09D4/02, C09D133/04, C09D179/00, H01B1/20, B32B7/02, B32B27/18 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-248202, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), September 6, 1994 (06. 09. 94), Claim (Family: none)	1 - 18
A	JP, 6-240180, A (Sekusui Chemical Co., Ltd.), August 30, 1994 (30. 08. 94), Claim & EP, 591951, A1	1 - 18
A	JP, 6-316687, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), November 15, 1994 (15. 11. 94), Claim & EP, 591951, A1	1 - 18
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search January 24, 1996 (24. 01. 96)		Date of mailing of the international search report February 13, 1996 (13. 02. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

JP 03 - 39379

RELEASE SHEET AND TACKY TAPE

Abstract:

PURPOSE: To obtain the title sheet for packaging tape, etc., having stably high antistatic properties and excellent adhesion with tacky agent, etc., by forming a thin film of electrically conductive high polymer consisting of polyaniline on an insulating substrate and further forming a parting agent layer thereon.

CONSTITUTION: The aimed sheet obtained by forming a thin film 2 of an electrically conductive high polymer consisting of polyaniline on at least either one surface of an insulating substrate and further forming a parting agent layer thereon. Furthermore, the above-mentioned electrically conductive high polymer is a polymer having main recurring units expressed by the formula (m and n are each mol fractions of quinolinediimine structural unit and phenylene diamine structural unit in recurring units and $0 < m < 1$, $0 < n < 1$ and $m + n = 1$) and soluble in an organic solvent in dedope state and preferably is $> 0.40 \text{ dl/g}$ in intrinsic viscosity measured in N-methyl pyrrolidone at 30°C .

⑫ 公開特許公報(A)

平3-39379

⑬ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)2月20日

C 09 J 7/02
B 32 B 7/02
7/06
C 08 G 73/00
C 09 J 7/02

JKU A
1 0 4
NTB
JJP C
JLH B

7038-4J
6804-4F
6804-4F
8830-4J
7038-4J
7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全19頁)

⑮ 発明の名称 剝離シート及び粘着テープ

⑯ 特 願 平1-173706

⑰ 出 願 平1(1989)7月5日

⑱ 発 明 者	長 谷 川 美 次	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	四 谷 勲	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	中 本 啓 次	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	阿 部 正 男	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	大 谷 彰	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑱ 発 明 者	江 副 実	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	日東電工株式会社内
⑰ 出 願 人	日東電工株式会社	大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号	
⑱ 代 理 人	弁理士 牧野 逸郎		

明 細 書

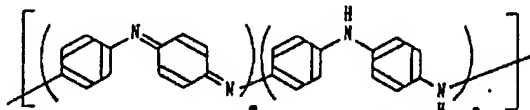
1. 発明の名称

剝離シート及び粘着テープ

2. 特許請求の範囲

(1) 絶縁性基材の少なくとも一方の面にポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜が形成されており、更に、その上に離型剤層が形成されていることを特徴とする剝離シート。

(2) ポリアニリンからなる導電性高分子が一般式



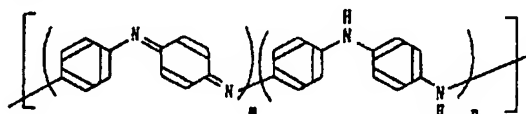
(式中、m及びnはそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する電合体であつて、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、且つ、N-メチルピロリドン中、30℃

で測定した極限粘度(η)が 0.40 dl/g 以上であると共に、 457.9 nm の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 1600 cm^{-1} よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 I_a と 1600 cm^{-1} よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 I_b の比 I_a/I_b が1.0以上である有機溶剤可溶性ポリアニリンに pK_a 値が4.8以下のプロトン酸がドーピングされてなることを特徴とする請求項第1項記載の剝離シート。

(3) 絶縁性基材の少なくとも一方の面にポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜が形成されており、更に、その上に粘着剤層が形成されていることを特徴とする粘着テープ。

(4) ポリアニリンからなる導電性高分子が一般式



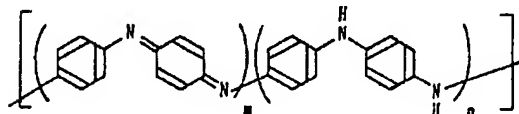
(式中、 m 及び n はそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフエニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する重合体であつて、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、且つ、 N -メチルピロリドン中、 30°C で測定した極限粘度(η)が 0.40dl/g 以上であると共に、 457.9nm の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 1600cm^{-1} よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 I_a と 1600cm^{-1} よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 I_b の比 I_a/I_b が 1.0 以上である有機溶剤可溶性ポリアニリンに pKa 値が 4.8 以下のプロトン酸がドーピングされてなることを特徴とする請求項第3項記載の粘着テープ。

(d) 絶縁性基材の少なくとも一方の面にポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜が形成され

ており、その上に離型剤層が形成されていると共に、反対の面に粘着剤層が形成されていることを特徴とする粘着テープ。

(e) ポリアニリンからなる導電性高分子が一般式



(式中、 m 及び n はそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフエニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する重合体であつて、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、且つ、 N -メチルピロリドン中、 30°C で測定した極限粘度(η)が 0.40dl/g 以上であると共に、 457.9nm の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 1600cm^{-1} よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動

のラマン線の強度 I_a と 1600cm^{-1} よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 I_b の比 I_a/I_b が 1.0 以上である有機溶剤可溶性ポリアニリンに pKa 値が 4.8 以下のプロトン酸がドーピングされてなることを特徴とする請求項第5項記載の粘着テープ。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、絶縁性基材上にポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜を形成して、帯電防止性を付与した剥離シート及び粘着テープに関する。

従来の技術

粘着テープは、一般に、絶縁性基材の一面上に粘着剤層を積層し、他面に必要に応じて離型剤層を積層してなり、通常、ロールとして使用に供給されるので、その使用に際しては、テープを外端部から巻き戻し、所要の接着表面に適用することとなる。しかし、従来の粘着テープによれば、その際に、テープに静電気が発生し、テープが手にまとわりついて、作業性が悪い、薄い紙のような

被着体に適用するときに、その被着体がテープに吸引され、適用位置がずれる、テープにほこりが付着して、汚れやすい、テープの末端がロールに巻き付いて、次に使用するとき、テープ末端が見付け難い等の欠点を有している。

そこで、粘着テープにおけるこのような問題を解決するために、従来、粘着テープに導電性を与えて、帯電を防止することが提案されている。例えば、絶縁性基材に界面活性剤、炭素粉末、金属粉末等の導電性物質を練り込む方法、粘着剤中に上記のような導電性物質を配合する方法、テープの背面に界面活性剤その他の帯電防止剤をコーティングする方法、特開昭61-272279号公報に記載されているように、基材と粘着剤層との間にイオン伝導性重合体からなる帯電防止層を設ける方法等が知られている。

しかしながら、導電性物質である炭素粉末や金属粉末を基材に練り込んだり、或いは粘着剤層にそれらを配合する方法は、粘着テープに透明性が要求される場合には適用することができない。界

面活性剤を用いる方法によれば、そのブリードによつて、基材と粘着剤層又は反対面の離型剤層との間の密着性、所謂投離性が損なわれたり、粘着剤層が汚染されて、接着性が低下したりする。帯電防止剤として、前記イオン伝導性重合体を用いる方法では、その性能が湿気や水分の影響を受けやすく、特に、低湿度下では、表面抵抗が大幅に増大して、所期の帯電防止能が発現し難いうえに、粘着剤層との密着性、即ち、投離性が悪く、テープを巻き戻すときに、糊残りが生じやすい。

また、両面粘着テープや粘着ラベルにおいては、絶縁性基材上に離型剤層を形成してなる剥離シートが粘着剤層に貼着されて、使用に供されている。従つて、その使用に際して、剥離シートを剥離するとき、前述した粘着テープと同様に、剥離シートに静電気が発生し、不都合を生じる。

発明が解決しようとする課題

本発明は、従来の剥離シートや粘着テープにおける上記した問題を解決して、粘着剤層や離型剤層との密着性にすぐれると共に、粘着剤層を汚染

せず、更に、湿気や水分等の周囲環境の変動にかかわらずに、安定して高い帯電防止性を有する剥離シートや粘着テープを提供することを目的とする。

即ち、本発明者らは、有機溶剤可溶性であつて、キャストイングによつて薄膜化し得、これをドーピングすることによつて、その導電性が湿気や水分の影響を受け難いポリアニリンからなる導電性重合体を見出し、かかる導電性重合体を基材上に薄膜化し、その上に離型剤層又は粘着剤層を積層することによつて、安定して高い帯電防止性能を有する剥離シートや粘着テープを得ることができるとを見出して、本発明に至つたものである。

課題を解決するための手段

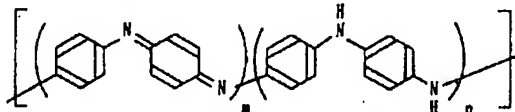
本発明による剥離シートは、絶縁性基材の少なくとも一方の面にポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜が形成されており、更に、その上に離型剤層が形成されていることを特徴とする。

また、本発明による粘着テープは、絶縁性基材の少なくとも一方の面にポリアニリンからなる導

電性高分子の薄膜が形成されており、更に、その上に粘着剤層が形成されていることを特徴とする。

更に、本発明による別の粘着テープは、絶縁性基材の少なくとも一方の面にポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜が形成されており、その上に離型剤層が形成されていると共に、反対の面に粘着剤層が形成されていることを特徴とする。

本発明においては、上記剥離シート及び粘着テープにおいて、ポリアニリンからなる導電性高分子とは、一般式



(式中、 m 及び n はそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する重合体であつて、脱ドーブ状態において有機溶剤に可溶性であり、且つ、 N -メチルピロリドン中、 30°C で測定し

た極限粘度 $[\eta]$ が 0.40dl/g 以上であると共に、 457.9nm の波長の光で励起して得られるレーザー・ラマンスペクトルにおけるパラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、 1600cm^{-1} よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線の強度 I_a と 1600cm^{-1} よりも低波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度 I_b の比 I_a/I_b が 1.0 以上である有機溶剤可溶性ポリアニリンに pKa 値が 4.8 以下のプロトン酸がドーピングされてなるものである。

上記のようなポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜を絶縁性基材上に形成するには、まず、プロトン酸にてドーピングされたアニリンの導電性酸化重合体を調製し、これを脱ドーピングして、有機溶剤可溶性のポリアニリンを調製し、次いで、この有機溶剤可溶性のポリアニリンを溶液とし、基材上にキャストイング又はコーティングし、乾燥させて薄膜化し、最後に、この薄膜をプロトン酸にてドーピングする。

まず、上記プロトン酸にてドーピングされたア

ニリンの導電性酸化重合体は、酸解離定数 pK_a 値が3.0以下であるプロトン酸の存在下に溶液中にてアニリンに温度を5℃以下、好ましくは0℃以下の温度に保持しつつ、標準水素電極を基準とする還元半電池反応における起電力として定められる標準電極電位が0.6V以上である酸化剤の水溶液をアニリン1モル当りに、酸化剤の1モルを、酸化剤1分子を還元するのに必要な電子数で割った量として定義される当量で、2当量以上、好ましくは2~2.5当量徐々に加えて、アニリンを酸化重合させることによって得ることができる。

次いで、このプロトン酸にてドーピングされたアニリンの酸化重合体を塩基性物質によつて脱ドーピングすることによつて、有機溶剤可溶性のポリアニリンを得ることができる。

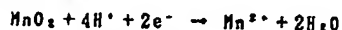
上記アニリンの酸化重合においては、酸化剤としては、二酸化マンガ、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、第二鉄塩、ヨウ素酸塩等が特に好ましく用いられる。これらの中で、例えば、ペルオキソ二硫酸アンモニウムや過酸化水素

は、その酸化反応において、共に1分子当りに2個の電子が関与するので、通常、アニリン1モルに対して1~1.25モルの範囲の量が用いられる。

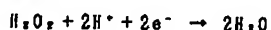
上記アニリンの酸化重合において用いられるプロトン酸は、酸解離定数 pK_a 値が3.0以下であれば、特に、限定されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、ホウフツ化水素酸、リンフツ化水素酸、フツ化水素酸、ヨウ化水素酸等の無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸、ピクリン酸等のフェノール類、m-ニトロ安息香酸等の芳香族カルボン酸、ジクロロ酢酸、マロン酸等の脂肪族カルボン酸等を挙げることができる。また、ポリマー酸も用いることができる。かかるポリマー酸としては、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリビニル硫酸等を挙げることができる。

用いるプロトン酸の量は、用いる酸化剤の反応様式に依存する。例えば、二酸化マンガの場合

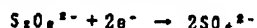
は、酸化反応は、



で示されるから、用いる二酸化マンガンの少なくとも4倍モル量のプロトンを供給し得るプロトン酸を用いる必要がある。また、過酸化水素の場合も、酸化反応は、



で示されるから、用いる過酸化水素の少なくとも2倍モル量のプロトンを供給し得るプロトン酸を用いる必要がある。他方、ペルオキソ二硫酸アンモニウムの場合は、酸化反応は、



で示されるから、特に、プロトン酸を用いる必要はない。しかし、酸化剤として、ペルオキソ二硫酸アンモニウムを用いる場合であっても、この酸化剤と等モル量のプロトン酸を用いることが好ましい。

アニリンの酸化重合における溶剤としては、アニリン、プロトン酸及び酸化剤を溶解し、且つ、酸化剤によつて酸化されないものが用いられる。

水が最も好ましく用いられるが、しかし、必要に応じて、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の極性溶剤、テトラヒドロフラン等のエーテル類、酢酸等の有機酸類も用いることができる。また、これら有機溶剤と水との混合溶剤も用いることができる。

前記有機溶剤可溶性のアニリン酸化重合体の調製において、反応の間、特に、酸化剤溶液をアニリン溶液に加える間に、反応混合物の温度を常に5℃以下に保持することが重要である。従つて、酸化剤溶液は、アニリンに徐々に加えて、反応混合物の温度が5℃を越えないようにする必要がある。急激に酸化剤を加えるときは、外部からの冷却によつても、反応混合物の温度が上昇して、低分子量の重合体を生成したり、或いは後述する脱ドーピング後にも溶剤不溶性の酸化重合体が生成する。

特に、上記の反応においては、反応温度を0℃

以下に保持するのが好ましく、これによつて、脱ドーピング後、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃で測定した(以下、同じ。)極限粘度 $[\eta]$ が1.0 dl/g以上の高分子量の有機溶剤可溶性ポリアニリンを得ることができる。

このようにして、用いたプロトン酸によつてドーブされたポリアニリンを得ることができる。ドーブ状態では、このポリアニリンは、プロトン酸と塩を形成しているために、後述するような有機溶剤に溶解しない。高分子量アミンの塩が一般に有機溶剤に難溶性であることはよく知られている。しかしながら、この有機溶剤不溶性のポリアニリンを脱ドーピングすることによつて、有機溶剤可溶性のポリアニリンを得ることができる。

このプロトン酸にてドーブされているポリアニリンの脱ドーピングは、一種の中和反応であるから、ドーバントとしてのプロトン酸を中和し得る塩基性物質であれば、特に、限定されるものではないが、好ましくは、アンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸

化マグネシウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物が用いられる。脱ドーピングは、上記アニリンの酸化重合の後、反応混合物中に直接に塩基性物質を加えてもよく、或いは重合体を一旦単離した後、塩基性物質を作用させてもよい。

アニリンの酸化重合によつて得られたドーブ状態のポリアニリンは、通常、 10^{-10} S/cm以上の電導度を有して、黒緑色を呈するが、脱ドーピング後は、紫色或いは紫がかった銅色である。この変色は、重合体中の塩構造のアミン窒素が遊離アミンに変化したためである。電導度は、通常、 10^{-10} S/cm台である。

このようにして得られる脱ドーブ状態のポリアニリンは、高分子量を有し、しかも、種々の有機溶剤に溶解する。かかる有機溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン等を挙げることができる。溶解度は、重合体の平均分子量や溶剤にもよるが、

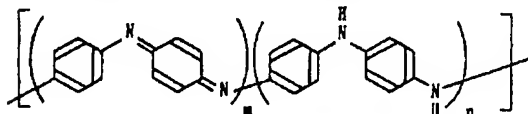
重合体の0.5~100%が溶け、1~30重量%の溶液を得ることができる。特に、この脱ドーピング状態のポリアニリンは、N-メチル-2-ピロリドンに高い溶解性を示し、通常、ポリアニリンの20~100%が溶解し、3~30重量%溶液を得ることができる。しかし、テトラヒドロフラン、80%酢酸水溶液、60%酢酸水溶液、アセトニトリル等には溶解しない。

従つて、かかる有機溶剤可溶性ポリアニリンは、これを有機溶剤に溶解し、キャストイングすれば、自立性の可撓性で強靱なフィルムを得ることができ、また、基材上にキャストイング又はコーティングすれば、基材上に強靱で可撓性を有する薄膜を形成することができる。

このようなフィルム化や薄膜化において、強靱なものを得るためには、有機溶剤可溶性ポリアニリンは、N-メチルピロリドン中、30℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.40 dl/g以上であるものを用いることが望ましい。

前記可溶性ポリアニリンは、元素分析、赤外線

吸収スペクトル、ESRスペクトル、レーザー・ラマンスペクトル、熱重量分析、溶剤への溶解性、可視乃至近赤外吸収スペクトルから、



(式中、m及びnはそれぞれ繰返し単位中のキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位のモル分率を示し、 $0 < m < 1$ 、 $0 < n < 1$ 、 $m + n = 1$ である。)

を主たる繰返し単位として有する。

ここで、レーザー・ラマンスペクトルより得られる有機溶剤可溶性ポリアニリンの特徴について、従来より知られている所謂ポリアニリンと比較しつつ、説明する。

一般に、物質を構成する原子間の振動に関する情報を得る手段として、振動分光学があり、これには赤外分光とラマン分光とがある。赤外分光は、双極子モーメントの変化をもたらす振動モードに活性であり、ラマン分光は、分極率の変化をもた

らず振動に活性である。従つて、両者は、相補的な関係にあつて、一般的には、赤外分光で強くあらわれる振動モードは、ラマン分光では弱く、他方、ラマン分光にて強くあらわれる振動モードは、赤外分光では弱い。

赤外線吸収スペクトルは、振動単位間のエネルギー吸収を検出することによつて得られ、ラマンスペクトルは、光照射によつて分子が励起された後、基底状態のより高い振動単位に落ちるときに生じる散乱光(ラマン散乱)を検出することによつて得られる。このとき、照射光に対する散乱光のエネルギー差から振動エネルギー単位を知ることができる。

通常、ラマンスペクトルは、アルゴンレーザー等からの可視光励起によつて得られる。ここに、試料が可視領域に吸収帯を有する場合、照射レーザー光とその吸収帯波長がマッチングすると、非常に強いラマン線が得られることが知られている。この現象は共鳴ラマン効果と呼ばれており、これによれば、通常のラマン線の $10^4 \sim 10^5$ 倍も

の強いラマン線が得られる。かかる共鳴ラマン効果によれば、照射したレーザー光の波長によつて励起される化学構造部分の情報がより強調されて得られることとなる。従つて、照射するレーザー光の波長を変えながら、ラマンスペクトルを測定することによつて、その試料の化学構造をより正確に解析することができる。このような特徴は、赤外分光にはないラマン分光の特徴である。

第1図は、有機溶剤可溶性であつて、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃で測定した極限粘度(η)が1.2 dl/gである脱ドーブ状態のポリアニリンの粉末をディスク状に成形した試料について、励起波長457.9 nmで照射して得たレーザー・ラマンスペクトルである。ラマン線の帰属は以下のとおりである。1622及び1591 cm^{-1} は、パラ置換ベンゼンの骨格延伸振動、1489及び1479 cm^{-1} は、キノンジイミン構造のC=C及びC=Nの伸縮振動、1220 cm^{-1} はC-N伸縮振動とC-C伸縮振動の混在、1185及び1165 cm^{-1} はC-Hの面内変角振動である。

第2図は、Y. Furukawa et al., Synth. Met., 16, 189 (1986)に示された脱ドーブ状態のポリアニリンについて、励起波長457.9 nmで照射して得たレーザー・ラマンスペクトルである。このポリアニリンは、白金電極上、アニリンの電解酸化重合によつて得られたものである。

第1図にみられるように、本発明にて用いる溶剤可溶性の脱ドーブ状態のポリアニリンでは、パラ置換ベンゼンの骨格振動のうち、1600 cm^{-1} よりも高波数にあらわれる骨格延伸振動のラマン線強度I_aと1600 cm^{-1} よりも低波数にあらわれるラマン線強度I_bとの比I_a/I_bが1.0以上である。これに対して、第2図に示したポリアニリンを含む従来より知られているポリアニリンは、化学酸化重合によるものを含めて、すべて上記比I_a/I_bは1.0よりも小さい。

1622及び1591 cm^{-1} のラマン線は、共に、パラ置換ベンゼンの骨格延伸振動に基づくものである。還元状態にあるポリアニリンでは、キノンジイミン構造をもたないために、1621 cm^{-1} に

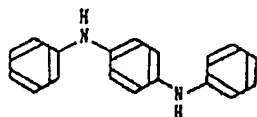
のみラマン線を生じるが、キノンジイミン構造を有する脱ドーブ状態のポリアニリンでは、前述したように、1622及び1591 cm^{-1} にラマン線があらわれる。これらのラマン線は、第3図に示すような励起波長依存性を示す。

励起波長を488.0 nmから476.5 nmを経て457.9 nmへと短波長側に変化させるにつれて、I_a/I_bは変化する。即ち、488.0 nmのときはI_a/I_bは1.0より小さいが、457.9 nmでは、1.0以上となつており、488.0 nmのときと比べて、I_a/I_b強度が逆転している。この逆転現象は、以下のように説明されよう。

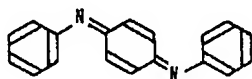
第4図に溶剤可溶性ポリアニリンの電子スペクトルを示す。647 nmのピークは、ポリアニリンを還元することによつて消失するので、キノンジイミン構造に由来するものとみられ、334 nmのピークは、逆にポリアニリンを還元することによつて強度を増すので、パラ置換ベンゼンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に由来するとみられる。第4図に前記したラマン励起波長を示す。ここで、パラ置換ベ

ンゼン骨格延伸振動のバンドについては、励起波長を488.0nmから457.9nmへと短波長側に変化させると、1591 cm^{-1} のバンドと比較して、1622 cm^{-1} のバンドの共鳴ラマン効果の共鳴条件がより有利になり、前述のような相対強度の変化が生じると考えられる。

次に、第1図と第2図に示すスペクトルにおいて、1591 cm^{-1} と1622 cm^{-1} のラマン線の相対強度が、同じ励起波長(457.9nm)であるにもかかわらず、異なることは、以下のように説明されよう。即ち、フェニレンジアミン構造のモデル化合物としてのN,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミンが1617 cm^{-1} のみにラマン線を有し、キノンジイミン構造のモデル化合物としてのN,N'-ジフェニル-p-ベンゾキノンジイミンが1568 cm^{-1} 及び1621 cm^{-1} にラマン線を有することから、下記(a)に示すように、キノンジイミン構造と非共役のバラ置換ベンゼン環は、短波長光の励起にて強度が増した1622 cm^{-1} のラマン線を有し、下記(b)に示すように、キノンジイミ

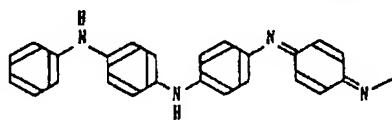


N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン



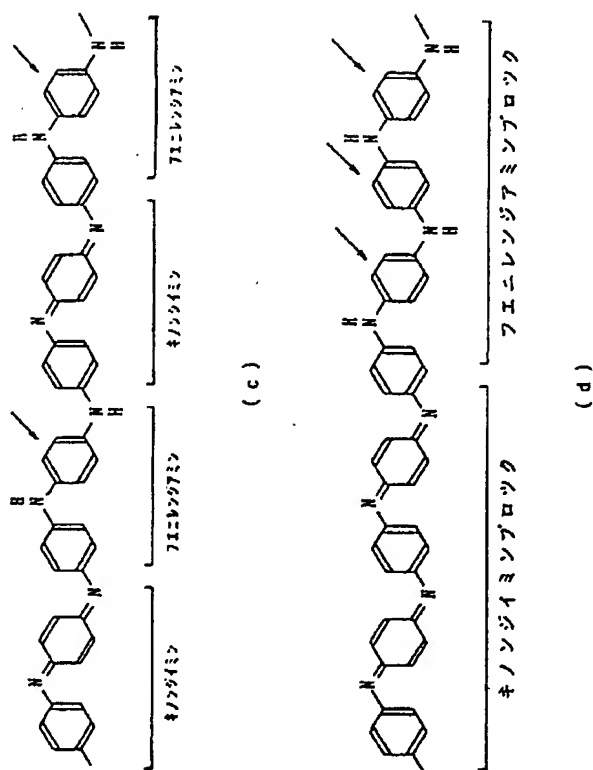
N,N'-ジフェニル-p-ベンゾキノンジイミン

キノンジイミン構造



(a) 1622 cm^{-1} (b) 1591 cm^{-1}
1622 cm^{-1}

元素分析の結果から、脱ドーブ状態の溶剤可溶性ポリアニリンにおいては、キノンジイミンの数とフェニレンジアミンの数はほぼ等しいとみられるから、かかる脱ドーブ状態の溶剤可溶性ポリアニリンの構造連鎖は、キノンジイミン構造とフェニレンジアミン構造との連結様式から、(a)に示すように、キノンジイミン構造とフェニレンジアミン構造の交互共重合体的連鎖と、(b)に示すように、キノンジイミン構造とフェニレンジアミン構造のブロック共重合体的連鎖の2つに分類される。図中、矢印にて示すバラ置換ベンゼン環は、キノンジイミンと非共役のベンゼン環を示し、上記交互共重合体的連鎖においては、例えば、8量体連鎖単位当りでは2つであり、ブロック共重合体的連鎖においては、例えば、8量体連鎖単位当りでは3つである。連鎖単位がもつと長い場合は、両者におけるキノンジイミンと非共役のベンゼン環の数の差は、更に大きくなる。この差が1591 cm^{-1} と1622 cm^{-1} のラマン線の相対強度の差となつてあらわれるといえる。

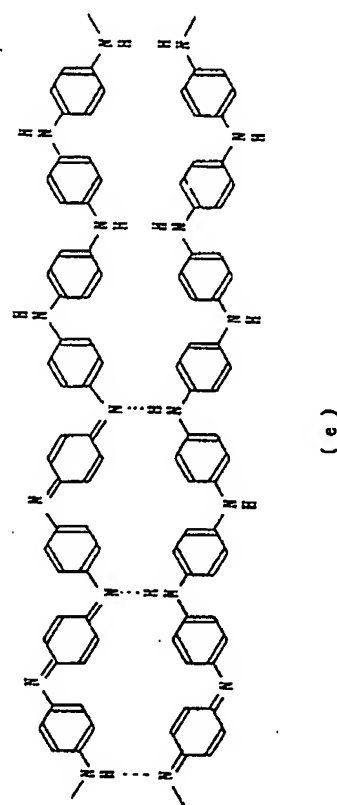


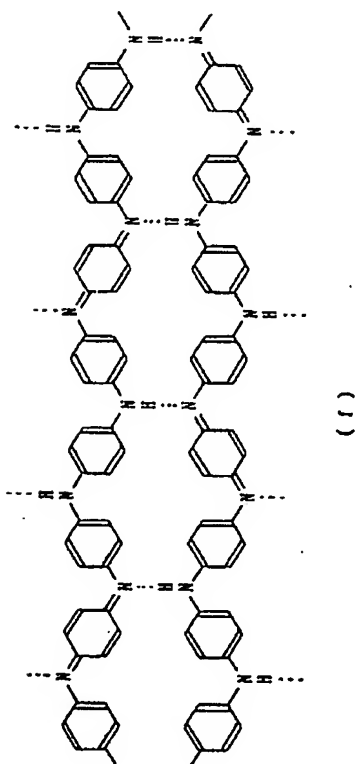
られる。これに対して、脱ドーブ状態の溶剤可溶性ポリアニリンのように、重合体連鎖が前記ブロック共重合体的連鎖である場合は、通常は、ブロック鎖が異なる長さを有するから、(c)にみられるように、フェニレンジアミン構造部分とキノンジイミン構造部分が隣接しても、多くの水素結合を形成することができず、溶剤が重合体鎖間に侵入し、溶剤との間に水素結合を生じて、有機溶剤に溶解することとなる。ブロック鎖がどの部分も完全に同じ長さを有するとすれば、前記したような水素結合のネットワークを形成するであろうが、このような構造を有する確率は極めて小さいから、通常は、無視し得る。

溶剤可溶性ポリアニリンにおいては、レーザー・ラマンスペクトルにおける I_a/I_b 比が 1.0 以上であるところから、キノンジイミン構造と非共役のベンゼン環が多く含まれており、かくして、前記ブロック共重合体的連鎖を有するものとみられる。

ポリアニリンの有機溶剤可溶性は、かかるブロック共重合体的連鎖を有することによって合理的に説明される。一般に、キノンジイミン構造におけるイミン窒素 ($-N=$) は、近傍の第 2 級アミノ基窒素 ($-NH-$) と水素結合を形成することが知られているが (Macromolecules, 21, 1297 (1988))、第 2 級アミノ基窒素相互間の水素結合は強くない。

従つて、ポリアニリンが前記交互共重合体的連鎖を有する場合は、(d)に示すような水素結合の強固なネットワークを形成する。従来より知られているポリアニリンが脱ドーブ状態でも、多くの有機溶剤に不溶性であるのは、かかる水素結合の強固なネットワークを形成することに起因するとみ





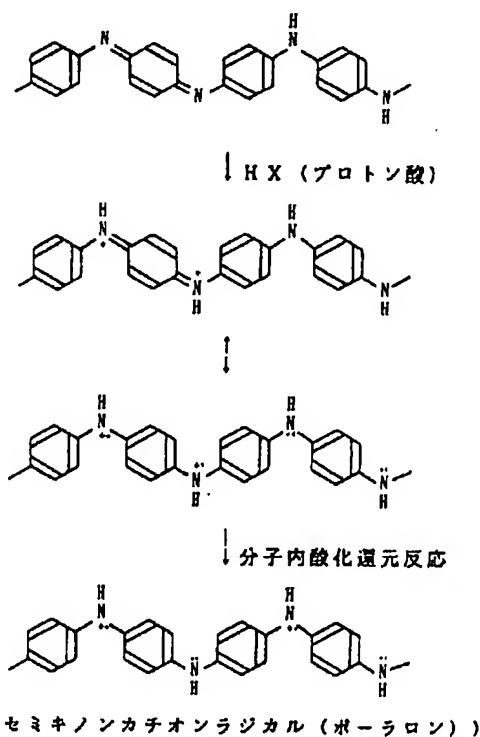
更に、このような鎖間相互作用は、前記レーザー・ラマンスペクトルのC-H面内変角振動からも説明される。前記第2図に示した脱ドーブ状態のポリアニリンのC-H面内変角振動に帰属される 1162 cm^{-1} のラマン線は、ポリアニリンが還元されて、イミン窒素がすべて第2級アミノ窒素に変換されると、 1181 cm^{-1} に高波数シフトする。

前述したように、溶剤可溶性ポリアニリンは、脱ドーブ状態において、C-H面内変角振動に帰属されるラマン線として、 1165 及び 1185 cm^{-1} の2つがある。この 1185 cm^{-1} のラマン線は、従来より知られている脱ドーブ状態のポリアニリンにはみられないものであつて、還元状態におけるC-H面内変角振動に帰属される 1181 cm^{-1} に近い値を示している。

これらの点から、溶剤可溶性ポリアニリンは、脱ドーブ状態において、ブロック共重合体的連鎖を有し、還元構造の雰囲気をも有すると思われる。このことより、高分子量であるにもかかわらず、

有機溶剤に対して高い溶解性を有するのであろう。以上のように、本発明において用いる有機溶剤可溶性ポリアニリンは、従来より知られているポリアニリンとは異なる構造連鎖を有する新規な重合体である。

このように、アニリンの酸化重合体は、繰返し単位として、前述したようなブロック共重合体的連鎖にてキノンジイミン構造単位とフェニレンジアミン構造単位を有するので、プロトン酸にてドーピングされた状態においては、酸化還元反応を伴わずに、酸塩基反応のみによつて、導電性を有するものとして説明される。この導電機構は、A. G. MacDiarmid らによるものであつて (A. G. MacDiarmid et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1987, 1784)、プロトン酸によるドーピングによつて、下に示すように、キノンジイミン構造がプロトン化され、これがセミキノンカチオンラジカル構造をとつて、導電性を有するものである。かかる状態は、ポーラロン状態と呼ばれる。



前述したように、脱ドーブ状態で溶剤可溶性のポリアニリンは、これを有機溶剤に溶解し、基材上にキャストインすれば、薄膜を形成することができ、かかる薄膜をプロトン酸によつてドーピングすることによつて、容易に導電性を付与することができる。ここに、プロトン酸としては、前述したものを用いることができる。

ドーピングによつて得られる導電性薄膜の電導度は、用いるプロトン酸の pK_a 値に依存する。本発明においては、 pK_a 値が 4.8 以下のプロトン酸が有効であり、 pK_a 値が 1 ~ 4.8 のプロトン酸を用いるときは、その pK_a 値が小さいほど、即ち、酸性が強いほど、得られる薄膜の電導度は高い。しかし、 pK_a 値が 1 よりも小さいときは、薄膜の電導度は、最早、殆ど変化せず、ほぼ一定である。但し、勿論、必要に応じて、 pK_a 値が 1 以下のプロトン酸を用いてもよい。

このようにして、プロトン酸のドーピングによつて得られる薄膜の導電性は、通常、 $10^{-4} S/cm$ 以上、多くの場合、 $10^{-2} S/cm$ 以上である。

トとして有する導電性ポリアニリン薄膜からは、低分子酸が拡散しやすく、それが用いられている周辺の金属部分を腐食するおそれもある。

しかしながら、ポリビニルスルホン酸をドーパントとして有する導電性ポリアニリン薄膜は、上記低分子酸をドーパントとするポリアニリンのみならず、ポリスチレンスルホン酸、ポリアリルスルホン酸、ポリビニル硫酸等のポリマー酸をドーパントとするポリアニリンに比べても、 $pH 2.5$ 以上、特に、中性付近の水溶液中において、その電導度の低下が著しく小さい。

このように、ポリビニルスルホン酸をドーパントとするポリアニリンの電導性の低下が著しく小さい理由は、必ずしも明らかではないが、ポリビニルスルホン酸が多価電荷を有するポリマー酸であることによる高分子効果に加えて、ポリビニルスルホン酸がポリアニリンと分子レベルにて強く相互作用する分子構造効果によるものと考えられる。

脱ドーブ状態のポリアニリン薄膜をポリビニル

この導電性薄膜は、強靱であつて、基材を折り曲げても、容易には割れない。しかし、この薄膜は、プロトン酸の存在下に調製された導電性アニリン酸化重合体と同様に、プロトン酸にてドーピングされているために、前述した理由によつて、前記した有機溶剤には溶解しない。

本発明においては、プロトン酸として、ポリビニルスルホン酸を用いることによつて、特に、脱ドーピングの起こり難い導電性薄膜を得ることができる。

一般に、酸化重合によつて得られたポリアニリンは、重合時に用いられるプロトン酸がドーピングされて、導電性を有している。しかし、かかる導電性ポリアニリンは、弱酸性、中性、或いはアルカリ性の水溶液や、又は塩基性の有機溶剤中において、ドーパントであるプロトン酸を放出して、その導電性が著しく低下することが知られている。更に、従来、一般的にドーパントとして用いられるプロトン酸は、塩酸、硫酸、過塩素酸等の低分子酸であるので、このような低分子酸をドーパント

スルホン酸にてドーピングするには、通常、上記ポリアニリン薄膜を $pH 2$ 以下のポリビニルスルホン酸水溶液に浸漬すればよい。ドーピングに要する時間は、用いるポリアニリン薄膜の膜厚やポリビニルスルホン酸水溶液の pH にもよるが、通常、数十秒から数日にわたつてよい。ドーピング時間を短縮するには、 $pH 1$ 以下の水溶液を用いるのが好ましい。更に、一般的には、重合度の低いポリビニルスルホン酸を用いれば、速やかにドーピングすることができ、他方、重合度の高いポリビニルスルホン酸を用いれば、一層、脱ドーピングの起こり難い導電性ポリアニリン薄膜を得ることができる。

このように、ポリビニルスルホン酸をドーパントとするポリアニリン薄膜は、弱酸性、中性、或いはアルカリ性の水溶液や、又は塩基性の有機溶剤中において、ドーパントを放出し難いので、絶縁性基材上に薄膜化する種々の過程において、水や有機溶剤による洗浄によつても、導電性が変化せず、有利に導電性薄膜を形成することができる。

のみならず、湿気や水分等の周囲環境の条件の変動にかかわらずに、そのすぐれた帯電性を保持することができる。

更に、例えば、ポリビニルスルホン酸にてポリアニリン薄膜をドーピングした後、十分に水洗を行なつて、その他のプロトン酸、例えば、前述したような低分子酸をドーパントとして含まない導電性薄膜を得ることができるので、かかる導電性薄膜は、導電性ポリアニリンにドーパントとして一部混入することもある低分子酸による周辺の金属部分の腐食のおそれがない。

本発明によれば、かかる有機溶剤可溶性のポリアニリンの溶液を絶縁性基材上にキャストイング又はコーティングし、乾燥して、薄膜とした後、これをプロトン酸にてドーピングすることによつて、基材上に導電性薄膜を容易に形成することができる。

本発明において、絶縁性基材は、特に、限定されるものではなく、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等、種々の樹脂からな

るフィルム、紙、種々の繊維からなる織布や不織布等の多孔質シートにポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂を積層した複合材料を挙げることができる。

特に、本発明によれば、基材への溶剤可溶性ポリアニリンの塗布工程とドーピング工程とを別々に行なうことができるので、基材への導電性薄膜の形成を容易に行なうことができる。

また、本発明によれば、溶剤可溶性ポリアニリンは、キャストイングやコーティングにてフィルム化できるので、基材上の薄膜の膜厚を任意に調整することができる。例えば、本発明によれば、基材上に膜厚 $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ の薄膜を形成することができる。かかる薄膜を前述したように、 pKa 値が4.8以下のプロトン酸にてドーピングすれば、電導度 $10^{-8} \sim 30 \text{ S}/\text{cm}$ の薄膜を絶縁性基材上に形成することができる。

また、例えば、ポリエチレンテレフレートのような透明基材フィルム上に $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の膜厚の薄膜を連続的に形成し、巻取ることができ

る。更に、薄膜の厚みを調整することによつて、表面抵抗を種々に制御することができる。特に、薄膜の厚さを $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度とすることによつて、導電性薄膜を有するフィルムは、80%又はそれ以上の可視光透過率を有し、表面抵抗が約 $10^4 \sim 10^{11} \Omega/\square$ 程度である。

本発明において、粘着テープに用いる粘着剤としては、一般に知られているアクリル系粘着剤やゴム系粘着剤が用いられる。また、粘着テープや剥離紙における離型剤も、従来より一般に知られているシリコン系や長鎖アルキル系のものが用いられる。

通常、離型剤は、薄膜にコーティングされるので、それ自体の表面抵抗は小さく、帯電防止性能を損なうことがない。

以上のようにして得られる剥離シートや粘着テープにおいては、表面抵抗が通常、 $10^3 \sim 10^{11} \Omega$ の範囲にあり、湿度の影響もない。また、導電性薄膜は基材、離型剤及び接着剤との密着性にもすぐれる。

図面に本発明による剥離シート及び粘着テープの実施例を示す。

第5図は、片面剥離シートの一実施例を示し、基材1の一面上にポリアニリンからなる導電性重合体層2が形成され、更に、その上に離型剤層3が形成されている。第6図は、両面剥離シートの一実施例を示し、基材1の両面上にポリアニリンからなる導電性重合体層2及び2'が形成され、更に、その上に離型剤層3及び3'が形成されている。

第7図は、片面粘着テープの一実施例を示し、基材1の片面上にポリアニリンからなる導電性重合体層2が形成され、更に、その上に離型剤層3が形成されており、他方、基材の他面には、粘着剤層4が形成されている。第8図は、クラフト紙5にポリエチレン層6をラミネートしたラミネート紙7を基材とし、そのポリエチレンラミネート側に導電性重合体層2が形成され、更に、その上に離型剤層3が形成されており、他方、基材の他面には、粘着剤層4が形成されている。第9図は、別の実施例を示し、基材1の両面に導電性重合体

層2及び2'が形成され、一方の導電性重合体層2の上に離型剤層3が形成されており、他方の導電性重合体層2'の上に粘着剤層4が形成されている。
発明の効果

以上のように、本発明による剥離シート又は粘着テープによれば、基材上にポリアニリンからなる導電性重合体の薄膜が積層されており、その上に離型剤層又は粘着剤層を有しても、表面の導電性が保持され、しかも、上記導電性重合体薄膜層と離型剤層や粘着剤層との密着性にすぐれ、更に、上記薄膜の導電性が電子伝導に基づくので、湿気や水分等の周囲環境の条件の変動にかかわらずに安定しており、かくして、本発明によれば、安定して高い帯電防止性能を有する剥離シートや粘着テープを得ることができ、前述したように、その使用に伴う種々の不都合が解消される。

更に、本発明において用いるポリアニリンからなる導電性重合体は、従来、知られている多くの導電性重合体と異なつて、有機溶剤可溶性ポリアニリンを薄膜化し、これをドーピングすることに

よつて得るので、本発明によれば、透明な導電性薄膜を基材上に連続した層として形成することができ、全表面にわたつて均一に帯電防止性能を有する剥離シートや粘着テープを得ることができる。

従つて、本発明による粘着テープは、例えば、包装用テープ、特に、電子材料包装用テープ等に好適に用いることができる。

実施例

以下に本発明にて用いる有機溶剤可溶性ポリアニリンの製造を示すための参考例と共に、実施例によつて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

参考例1

(アニリンの酸化重合によるドーブ状態の導電性有機重合体の製造)

攪拌装置、温度計及び直管アダプターを備えた10ℓ容量セパラブル・フラスコに蒸留水6000g、36%塩酸360ml及びアニリン400g(4.295モル)をこの順序にて仕込み、アニリンを溶解させた。別に、氷水にて冷却しながら、

ビーカー中の蒸留水1493gに97%濃硫酸434g(4.295モル)を加え、混合して、硫酸水溶液を調製した。この硫酸水溶液を上記セパラブル・フラスコに加え、フラスコ全体を低温恒温槽にて-4℃まで冷却した。

次に、ビーカー中にて蒸留水2293gにペルオキシ二硫酸アンモニウム980g(4.295モル)を加え、溶解させて、酸化剤水溶液を調製した。

フラスコ全体を低温恒温槽で冷却して、反応混合物の温度を-3℃以下に保持しつつ、攪拌下にアニリン塩の酸性水溶液に、チュービングポンプを用いて、直管アダプターから上記ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液を1ml/分以下の割合にて徐々に滴下した。最初、無色透明の溶液は、重合の進行に伴つて緑青色から黒緑色となり、次いで、黒緑色の粉末が析出した。

この粉末析出時に反応混合物において温度の上昇がみられるが、この場合にも、本発明に従つて、高分子量重合体を得るためには、反応系内の温度

を0℃以下、好ましくは-3℃以下に抑えることが肝要である。粉末析出後は、ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下速度を例えば8ml/分程度とやや速くしてもよい。しかし、この場合にも、反応混合物の温度をモニターしつつ、温度を-3℃以下に保持するように、滴下速度を調整することが必要である。かくして、7時間を要して、ペルオキシ二硫酸アンモニウム水溶液の滴下を終了した後、更に1時間、-3℃以下の温度にて攪拌を続けた。

得られた重合体粉末を濾別し、水洗、アセトン洗浄し、室温で真空乾燥して、黒緑色の重合体粉末430gを得た。これを直径13mm、厚さ700μmのディスクに加圧成形し、ファン・デル・ボエ法によつて、その電導度を測定したところ、14S/cmであつた。

(導電性有機重合体のアンモニアによる脱ドーピング)

上記ドーブされている導電性有機重合体粉末350gを2Nアンモニア水4ℓ中に加え、オート

ホモミキサーにて回転数5000rpmにて5時間攪拌した。混合物は、黒緑色から青紫色に変化した。

ブフナーろうとにて粉末を濾別し、ビーカー中にて攪拌しながら、蒸留水にて濾液が中性になるまで繰り返して洗浄し、続いて、濾液が無色になるまでアセトンにて洗浄した。この後、粉末を室温にて10時間真空乾燥して、黒褐色の脱ドーピングした重合体粉末280gを得た。

この重合体はN-メチル-2-ピロリドンに可溶性であつて、溶解度は同溶剤100gに対して8g(7.4%)であつた。また、これを溶剤として30℃で測定した極限粘度(η)は1.23であつた。

この重合体は、ジメチルスルホキシド及びジメチルホルムアミドには1%以下の溶解度であつた。テトラヒドロフラン、ピリジン、80%酢酸水溶液、60%ギ酸水溶液及びアセトニトリルには実質的に溶解しなかつた。

この脱ドーピング状態のポリアニリンの粉末をデ

スク状に成形した試料について、励起波長457.9nmで照射して得たレーザー・ラマンスペクトルを第1図に示す。比較のために、Y. Fujiwara et al., Synth. Met., 16, 189 (1986)に示された脱ドーピング状態のポリアニリンについて、励起波長457.9nmで照射して得たレーザー・ラマンスペクトルを第2図に示す。このポリアニリンは、白金電極上、アニリンの電解酸化重合によつて得られたものである。

また、レーザー励起光の波長を変化させて、1400~1700 cm^{-1} の範囲について、ラマンスペクトルを測定した結果を第3図に示す。励起波長を488.0nmから476.5nmを経て457.9nmへと短波長側に変化させるにつれて、 I_a/I_b が変化し、457.9nmでは、1.0以上となつており、488.0nmのときと比べて、 I_a/I_b 強度が逆転していることが示される。

更に、第4図に電子スペクトルを示す。

次に、上記有機溶剤可溶性ポリアニリンについて、N-メチル-2-ピロリドン用のGPCカラ

ムを用いて、GPC測定を行なつた。カラムは、N-メチル-2-ピロリドン用のものを3種類連結して用いた。また、溶離液には0.01モル/l濃度の臭化リチウムのN-メチル-2-ピロリドン溶液を用いた。第10図にGPC測定の結果を示す。

この結果から、上記有機溶剤可溶性ポリアニリンは、数平均分子量23000、重量平均分子量160000(いずれも、ポリスチレン換算)であつた。

同様に、反応条件を種々に変えて、N-メチル-2-ピロリドン中、30℃で測定した極限粘度(η)の異なる有機溶剤可溶性ポリアニリンを得た。これらについて、極限粘度(η)とGPCによる数平均分子量及び重量平均分子量を第1表に示す。

第 1 表

極限粘度 (η) (dl/g)	GPCによる分子量	
	数平均分子量	重量平均分子量
0.40	10000	48000
0.48	12000	120000
0.56	14000	130000
0.76	18000	140000
1.23	23000	160000

参考例 2

(可溶性アニリン酸化重合体を用いる自立性フィルム調製)

参考例1にて得た脱ドーピングしたアニリン酸化重合体粉末5gをN-メチル-2-ピロリドン95g中に少量ずつ加え、室温にて溶解させて、黒青色溶液を得た。この溶液をG3ガラスフィルターにて真空濾過したところ、フィルター上に残存した不溶物は極めて少量であつた。このフィルターをアセトンにて洗浄し、残存する不溶物を乾燥後、重量測定したところ、75mgであつた。従つて、

重合体は、その98.5%が溶解し、不溶物は1.5%であつた。

このようにして得られた重合体溶液をガラス板上にキャストイングし、ガラス棒にてしごいた後、熱風循環乾燥器中でN-メチル-2-ピロリドンで蒸発揮散させた。この後、ガラス板を冷水中に浸漬することによつて、重合体フィルムがガラス板より自然に剝離し、かくして、厚さ40 μ mの重合体フィルムを得た。

このフィルムをアセトンで洗浄した後、室温で風乾して、銅色の金属光沢を有するフィルムを得た。

フィルムは、その乾燥温度によつて、強度及び溶解性が異なる。乾燥温度が100℃以下のときは、得られるフィルムは、N-メチル-2-ピロリドンに少量溶解すると共に、強度も比較的小さい。しかし、130℃以上の温度で加熱して得られるフィルムは、非常に強靱であつて、また、N-メチル-2-ピロリドンやその他の有機溶剤にも溶解しない。また、濃硫酸にも溶解しない。こ

のように、高温で加熱すると、その過程で重合体分子が相互に架橋し、不溶性となるものとみられる。

このようにして得られた脱ドーブ状態のフィルムは、電導度はいずれも 10^{-11} S/cmであつた。

また、フィルムは10000回の折り曲げによつても割れず、引張強度は850 kg/cm²であつた。

参考例3

(自立性フィルムのプロトン酸によるドーピング)

参考例2において、160℃で2時間加熱乾燥して得た自立性フィルムをそれぞれ1Nの硫酸、過塩素酸及び塩酸水溶液中に室温にて66時間浸漬した後、アセトンで洗浄し、風乾して、それぞれ導電性フィルムを得た。

フィルムは、いずれも濃青色を呈し、電導度は、それぞれ9 S/cm、13 S/cm及び6 S/cmであつた。また、過塩素酸にてドーピングしたフィルムの引張強度は520 kg/cm²であつた。

参考例4

(共に脱ドーブ状態で可溶性の重合体及び不溶性フィルム化された重合体のスペクトル及び構造)

参考例1にて得た可溶性重合体粉末と参考例2にて得た不溶性重合体フィルムのKBr錠剤法によるFT-IRスペクトルをそれぞれ第11図及び第12図に示す。参考例2にて得た不溶性重合体フィルムのスペクトルには、加熱によつて生成したとみられる不純物のベンゾキノンの吸収が1660 cm⁻¹の吸収が若干認められるが、2つのスペクトルは殆ど同じであるので、溶剤可溶性の重合体のキャストイング後の溶剤の加熱乾燥によつて、重合体は架橋によつて溶剤不溶化するものの、化学構造において大きい変化が生じていないことが認められる。

次に、可溶性重合体と不溶性重合体について、元素分析の結果を以下に示す。

可溶性重合体

C, 77.19; H, 4.76; N, 14.86 (合計 96.81)

不溶性重合体

C, 78.34; H, 4.99; N, 15.16 (合計 98.49)

この元素分析に基づいて、C12.00に規格化した可溶性重合体の組成式はC_{12.00}H_{1.00}N_{1.00}であり、不溶性の重合体の組成式はC_{12.00}H_{1.00}N_{1.00}である。他方、同様に、C12.00に規格化したキノンジイミン構造単位及びフェニレンジアミン構造単位は、それぞれ下記のとおりである。

キノンジイミン構造単位 C₁₂H₈N₂

フェニレンジアミン構造単位 C₁₂H₁₀N₂

従つて、可溶性重合体及び溶剤不溶性重合体共に、前述したように、キノンジイミン構造単位とフェニレンジアミン構造単位を主たる繰返し単位として有する重合体である。

参考例5

参考例2にて得られた重合体フィルムを種々のpKa値を有するプロトン酸の水溶液又はアルコール溶液に浸漬し、ドーピングの可否を調べた。種々のpKa値を有するプロトン酸にてドーピングして得られた重合体フィルムの電導度を第2表に示す。pKa値が4.8以下であるプロトン酸が重合体のドーピングに有効であることが示される。

第 2 表

ドーパント	pH	電導度 (S/cm)
塩酸 ^{a)}	-0.47	6
p-トルエンスルホン酸 ^{a)}	(0.7) ^{a)}	3.1
p-エタノール酢酸 ^{a)}	1.23	1.9
ジクロロ酢酸 ^{a)}	1.48	0.5
マロン酸 ^{a)}	2.78	1.4
モノクロロ酢酸 ^{a)}	2.85	1.7×10^{-2}
リンゴ酸 ^{a)}	3.4	8.5×10^{-2}
p-ニトロ安息香酸 ^{a)}	3.46	3.7×10^{-4}
ギ酸 ^{c)}	3.75	2.1×10^{-2}
アクリル酸 ^{c)}	4.25	4.8×10^{-2}
酢酸 ^{c)}	4.75	3.7×10^{-2}
プロピオン酸 ^{c)}	4.88	4.1×10^{-11}

(注) a) 1N水溶液にてドーピング
 b) 1Nエタノール溶液にてドーピング
 c) 100%溶液(無溶剤)にてドーピング
 d) ベンゼン溶液中の値

で、水分180ppm)の低湿度下でも、表面抵抗は殆ど変化しなかった。

実施例1

参考例6にて調製した複合フィルムの上にポリビニルスチアールカルバメート(離型剤)の0.2%トルエン溶液を10g/mlの割合にて塗布し、乾燥し、離型面を形成した。

次いで、複合フィルムの裏面にアクリル系粘着剤を厚さ30 μ mに塗布し、粘着テープを作製した。テープ背面(離型剤面)の表面抵抗は10 Ω /□であつて、テープを巻き戻した直後の帯電電位は、殆ど0Vであつた。併せて、灰皿の灰や植毛パイル等による吸着性目視試験等を行なつた結果、いずれも、粘着テープの帯電防止性能は良好であつた。

同様に、両面コロナ放電処理ポリプロピレンフィルム(厚さ40 μ m)、ポリエチレンラミネート紙、ポリエチレンラミネート綿布、ポリエチレンラミネートポリエステル不織布等にシリコン離型剤、長鎖アルキル系離型剤等の離型剤処理し、

参考例5

(透明導電性フィルム薄膜複合体の製造)

参考例1にて得られた溶剤可溶性ポリアニリン粉末の0.5重量%のN-メチル-2-ピロリドン溶液を調製し、厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した後、150℃で1時間乾燥した。得られた複合フィルムを1N過塩素酸水溶液中に3時間浸漬してドーピングした後、アセトン洗浄し、風乾した。得られた複合フィルムの可視光透過率は400~800nmの範囲において、80%以上であつた。

複合フィルムを正方形に切り取り、相対する2辺に銀ペーストを塗布し、表面抵抗を測定したところ、3.5M Ω /□であつた。また、電導度は0.02S/cmであつた。この複合フィルムの断面の透過型電子顕微鏡写真による観察の結果、ポリアニリンフィルムの厚さは約0.1 μ mであつた。帯電電荷半減期は0.05秒であつた。

また、この複合フィルムは、真空中でも、また、アルゴン置換したグローブボックス(露点-37

度)は、更に、アクリル系粘着剤やゴム系粘着剤を塗布積層して、剥離紙や粘着テープを作製した。これらについても、上記と同様に、すぐれた帯電防止性能が確認された。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による剥離シート又は粘着テープの製造において用いる脱ドープ状態で有機溶剤可溶性のポリアニリンを457.9nmの波長の光で励起したときのレーザー・ラマンスペクトル、第2図は、従来より知られているポリアニリンを457.9nmの波長の光で励起したときのレーザー・ラマンスペクトル、第3図は、第1図と同じ有機溶剤可溶性ポリアニリンを種々異なる励起波長の光で励起したときのレーザー・ラマンスペクトル、第4図は、前記有機溶剤可溶性のアニリン酸化重合体のN-メチル-2-ピロリドン溶液の電子スペクトルである。

第5図は、本発明による片面剥離シートの一実施例を示す要部断面図、第6図は、本発明による両面剥離シートの一実施例を示す要部断面図、第

7図は、本発明による片面粘着テープの一実施例を示す要部断面図、第8図は、ポリエチレンラミネートを基材とする本発明による粘着テープの実施例を示す要部断面図、第9図は、更に、本発明による粘着テープの別の実施例を示す要部断面図である。

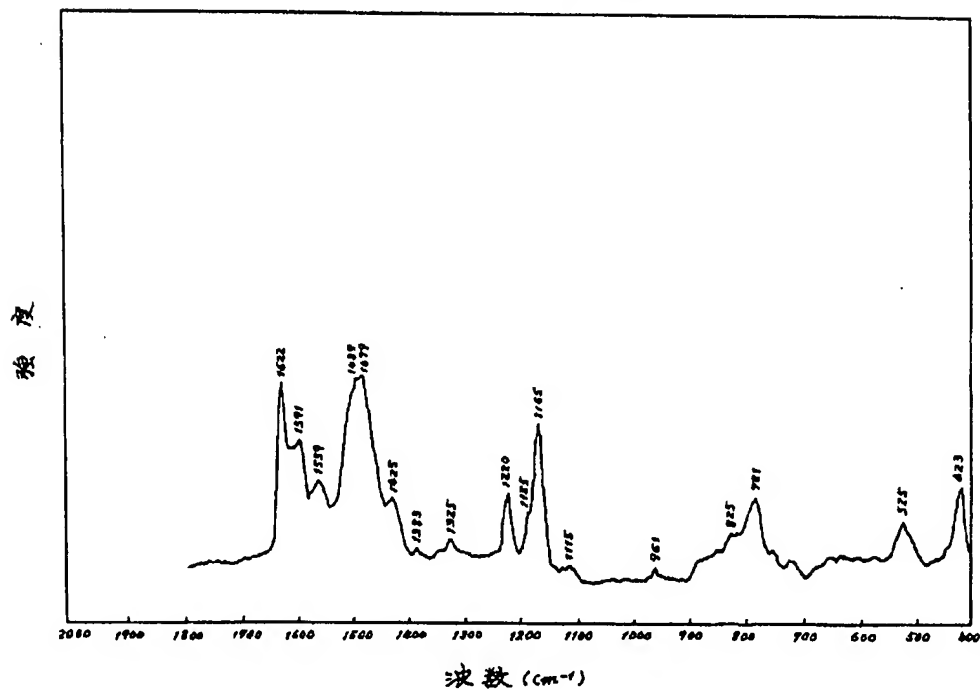
第10図は、前記溶剤可溶性ポリアニリンのGPCによる分子量分布の一例を示すグラフ、第11図は、溶剤可溶性ポリアニリンのKBr錠剤法によるFT-IRスペクトル、第12図は、溶剤可溶性ポリアニリンの重合体をキャストリングして得た溶剤不溶性のフィルムのKBr錠剤法によるFT-IRスペクトルである。

1…基材、2…ポリアニリンからなる導電性重合体層、3及び3'…離型剤層、4…粘着剤層。

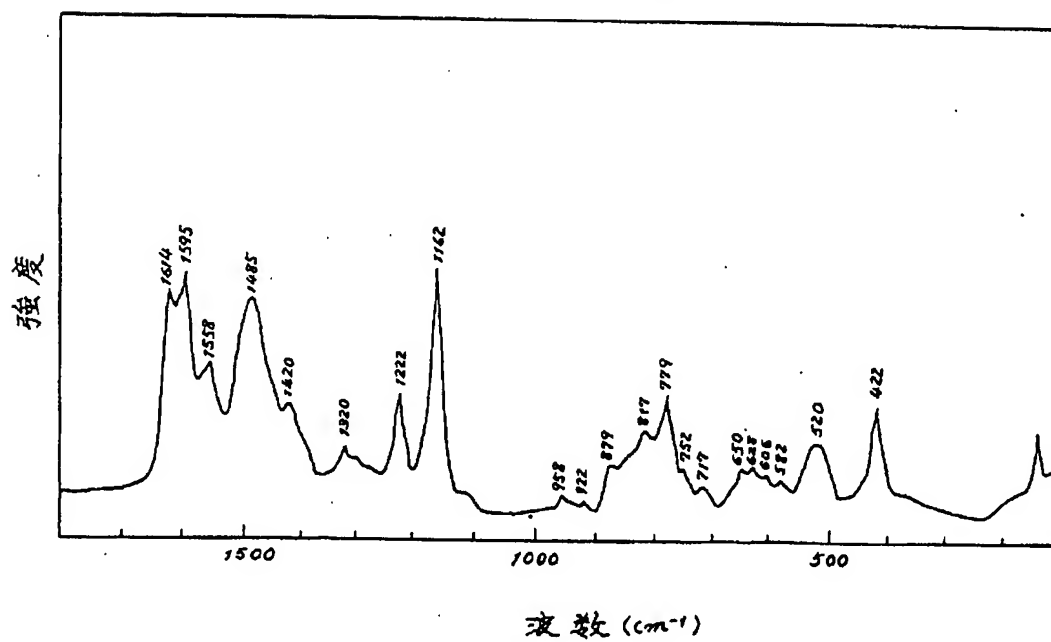
特許出願人 日東電工株式会社
代理人 弁理士 牧野逸郎



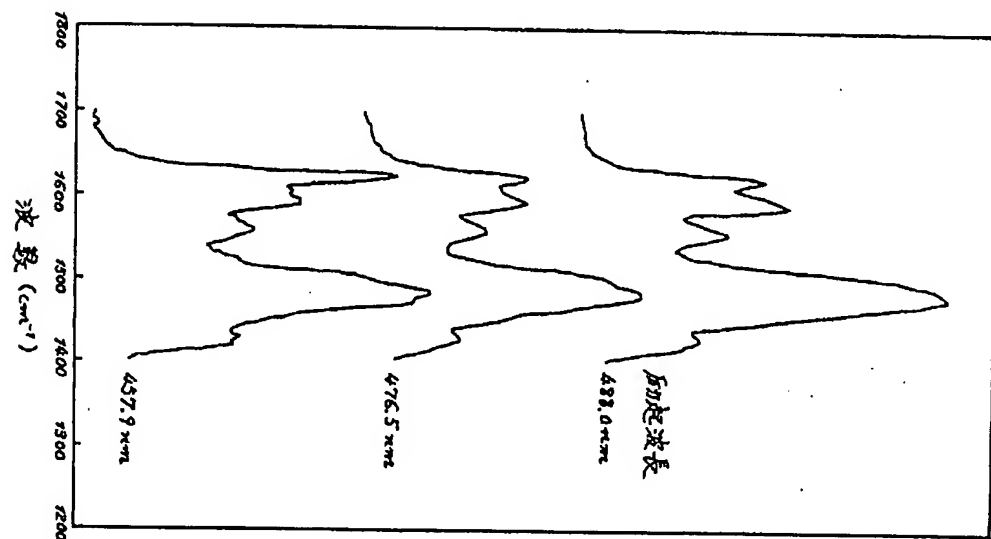
第1図



第 2 圖

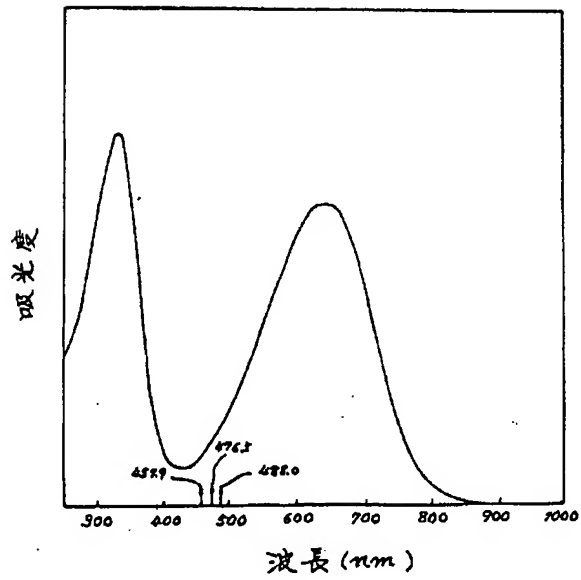


強度

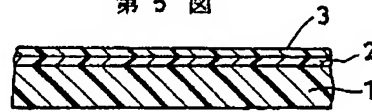


第 3 圖

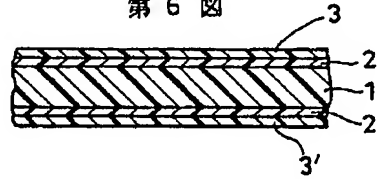
第4図



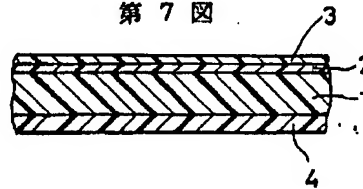
第5図



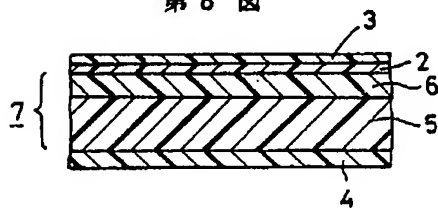
第6図



第7図



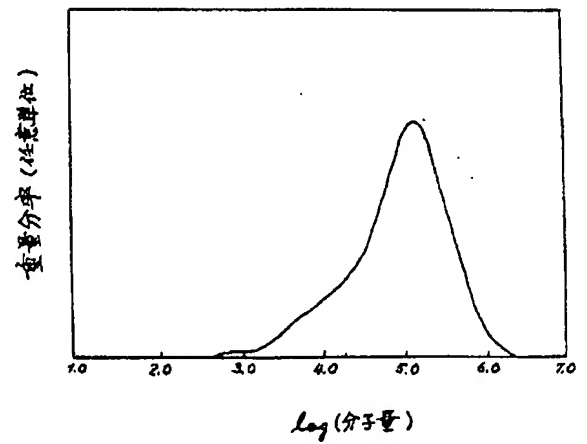
第8図



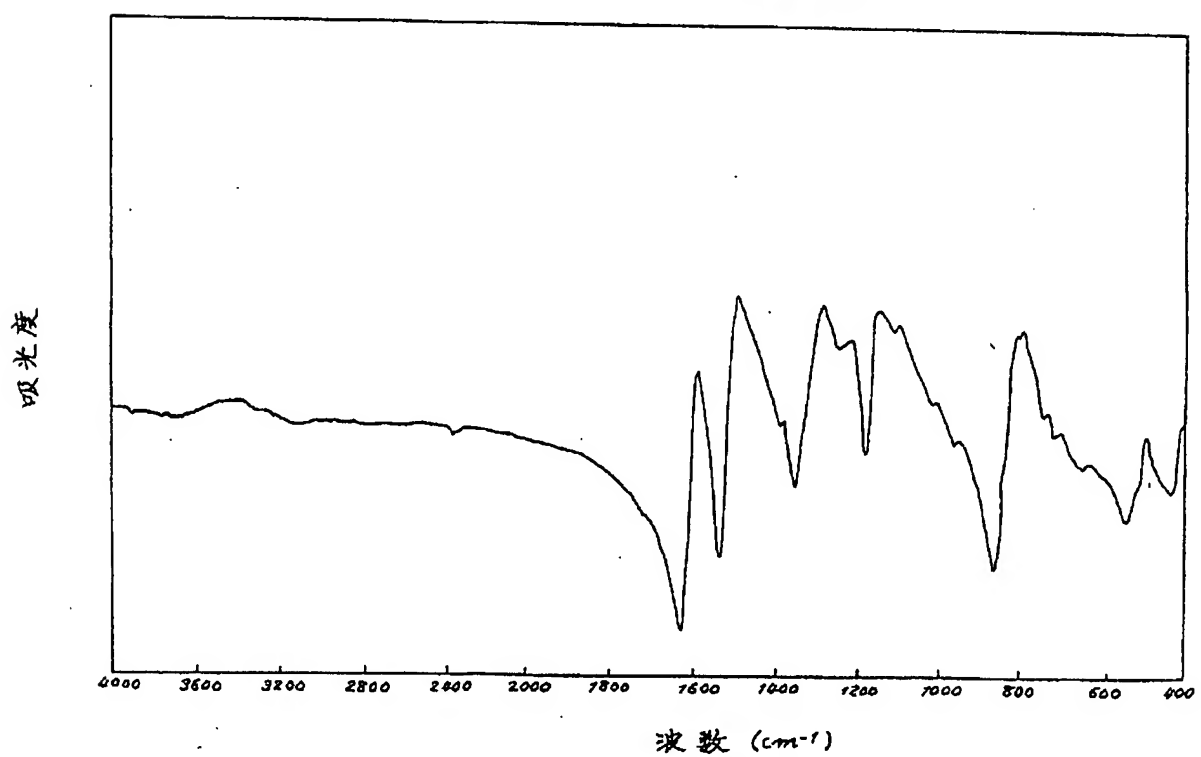
第9図



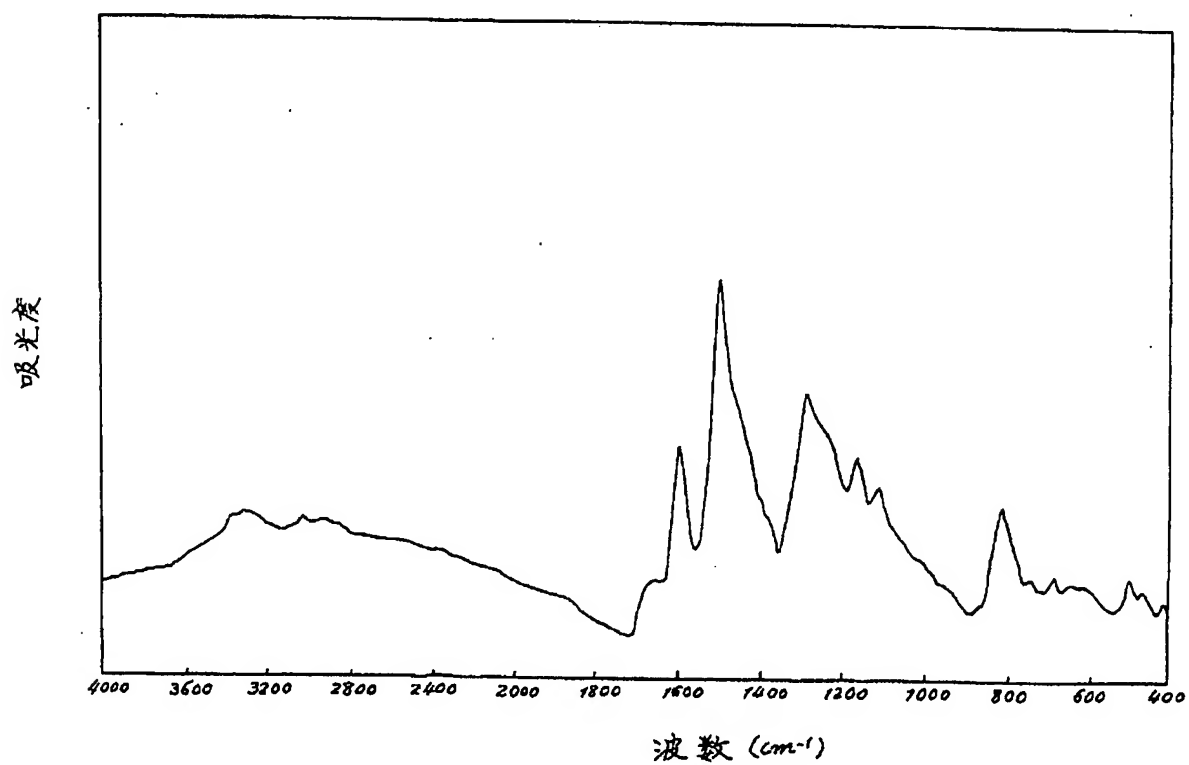
第10図



第11 図



第12 図



JP 09-194806

RELEASE AGENT COMPOSITION AND PARTING SHEET

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the release antistatic property and the releasability of a release agent by mixing a specified high molecular release agent with a conductive aniline polymer.

SOLUTION: A hundred (100) pts.wt. polymer releaser having long-chain alkyl groups each having 6 to 30 carbon atoms as side chains and a degree of polymerization of 300 to 5,000 to 2,000 pts.wt. conductive aniline polymer having a particle diameter of $1\mu\text{m}$ or less, and 1 to 50 pts.wt. compatibilizer are mixed. This composition in an amount of 5 to 50wt.% and water in an amount of 95 to 50wt.% are mixed to obtain a coating liquid, the coating liquid is applied to at least one surface of a substrate so that the thickness of the coating may be 0.01 to $5\mu\text{m}$, and after drying, the thus obtained parting agent layer is melted by heating it to 60°C or more under a pressure of 0.01 to 500kg/cm^2 and then is smoothed to obtain a parting sheet.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194806

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J K U		C 0 9 J 7/02	J K U
B 3 2 B 27/00			B 3 2 B 27/00	L
			27/18	Z
C 0 9 K 3/00			C 0 9 K 3/00	R

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平8-5645	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月17日	(72) 発明者	上田 倫久 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	三宅 啓介 埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 離型剤組成物及び離型シート

(57) 【要約】

【課題】 静電気の発生が少ない離型剤組成物と、該組成物を用いて製せられた離型シートに関するものである。

【解決手段】 アルキル基の炭素数が6～30の長鎖アルキル基を側鎖に有する高分子離型剤と導電性アニリン系重合体とが混合されてなる離型剤組成物、及び、基材の少なくとも片面に、上記の離型剤組成物からなる離型剤層が設けられている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキル基の炭素数が6～30の長鎖アルキル基を側鎖に有する高分子離型剤と、導電性アニリン系重合体とが混合されてなることを特徴とする離型剤組成物。

【請求項2】 基材の少なくとも片面に、請求項1に記載の離型剤組成物からなる離型剤層が設けられていることを特徴とする離型剤シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電気の発生の少ない離型剤組成物と、該組成物を用いて製せられた離型シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、電子部品を固定する為に使用される両面テープ類は、その粘着剤層を保護する目的で、保護シートが貼り合わされており、使用する直前に、該粘着剤層から保護シートを剥離・除去して使用する。保護シートは、剥離・除去作業を効率的にする為、粘着剤層に対し、粘着力と剥離性とに適切なバランスが取れるように工夫し、通常、離型剤によって処理された離型シートが使用されている。粘着剤層、離型剤層は、いずれも、一般に、絶縁材料である為、離型シートを剥離・除去する際に、剥離する力が電氣的エネルギーに変化して、離型シートと粘着剤層との両者に静電気が必ず発生（以後、この現象を剥離帯電と呼ぶ）する。

【0003】粘着テープと離型シートとが帯電すると、周囲の塵埃が粘着テープ、離型シートに引き寄せられて、電子部品の電気性能を悪化させ、同時に、帯電によるクーロンの力によって、該テープが電子部品の所定の位置に正確に貼り付けることができなくなり、作業性を著しく悪化させる。更に、最悪の場合は、帯電による過電圧により、電子部品を破壊してしまう等の問題を発生させている。この傾向はシリコン系離型剤によって処理された離型シートに、特に、著しい。

【0004】剥離帯電を防止する為、特開平3-39379号公報には、離型シート基材と粘着剤層との間に、導電層として、ポリアニリンからなる導電性高分子の薄膜を設ける方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平3-39379号公報の場合は、テープ基材の上に導電層を形成し、該導電層の上に、更に、離型剤層を設ける方法であるので、処理工程が2つになり、導電層の上に、絶縁性の離型剤層を設ける為、離型剤層を極く薄い膜にして、電気抵抗を小さくさせなければ、剥離帯電を防止することができない。離型剤層を薄くすると、離型効果が充分に得られない為、離型シートを剥離する力が多く要り、テープを貼り合わせる作業がし辛くなる欠陥があった。

【0006】本発明は、上述の如き従来の問題点を解消し、1工程の塗布で、剥離帯電防止性と離型性とを同時に付与できる離型剤組成物、及び、これを使用して得られる剥離力が小さく、剥離帯電性の少ない離型シートを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の離型剤組成物は、アルキル基の炭素数が6～30の長鎖アルキル基を側鎖に有する高分子離型剤と、導電性アニリン系重合体とが、混合されてなることを特徴とし、水溶液系又は水分散系離型剤組成物、若しくは、有機溶液系又は有機溶剤分散系離型剤組成物の形で供給される。

【0008】又、本発明の離型シートは、基材の少なくとも片面に、請求項1に記載の離型剤組成物からなる離型剤層が設けられていることを特徴とする。

【0009】高分子離型剤

本発明の高分子離型剤としては、アルキル基の炭素数が6～30の長鎖アルキル基を側鎖に有する高分子化合物であって、例えば、（1）長鎖アルキル基を含有するビニルモノマーの共重合体、（2）カルボキシル基含有ビニルモノマーの共重合体の長鎖アルキル変性体、（3）水酸基を含有する共重合体の長鎖アルキル変性体、（4）活性水素を含有するポリアミン化合物の長鎖アルキル変性体等が挙げられる。アルキル基の炭素数が6未満の場合は、反応して得られる高分子離型剤の離型性能が充分得られず、アルキル基の炭素数が30を越えると、共重合体に対する長鎖アルキル化合物の反応性が低下する。以下、これらの高分子離型剤（1）～（4）を、順次、説明する。

【0010】（1）長鎖アルキル基を含有するビニルモノマーの共重合体

長鎖アルキル基を含有するビニルモノマーの共重合体としては、炭素数6～30の長鎖アルキル基を含有するビニルモノマーの共重合体を意味し、例えば、オクチルメタアクリレート、ステアリルアクリレート等の長鎖アルキル（メタ）アクリレートの共重合体、ビニルオクチレート、ビニルステアレート等の長鎖アルキルビニルエテルの共重合体、ビニルステアリルエーテル等の長鎖アルキルビニルエーテルの共重合体、ステアリルアクリルアמיד等の長鎖アルキル（メタ）アクリルアמידの共重合体、マレイン酸モノステアレート等のマレイン酸の長鎖アルキル誘導体の共重合体、アリルステアレート等の長鎖アルキルアリルエステルの共重合体等が挙げられる。

【0011】これらの共重合体は、長鎖アルキル基を含有するビニルモノマーを50モル%以上含有していることが必要で、50モル%未満である場合は、離型性能が充分得られない。共重合されるビニルモノマーは、特に限定されるものではないが、エチレン、スチレン、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、酢酸ビニル、ア

クリロニトリルなど通常のビニルモノマーが挙げられ、長鎖アルキル基を含有するビニルモノマーを含め、該共重合体を構成するビニルモノマーが2種類以上含まれていても、何ら、本発明を制限するものではない。共重合体の重合度は300～5000の範囲が好ましく、更に好ましくは、800～2500である。重合度が300未満であると、高分子離型剤の離型性能が悪化し、5000を越えると、溶液の粘度が高すぎたり、水への分散が困難となり、離型剤組成物の塗工加工性が悪くなる。

【0012】(2)カルボキシル基含有ビニルモノマーの共重合体の長鎖アルキル変性体

カルボキシル基含有ビニルモノマーの共重合体とは、例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの群から選ばれた少なくとも1種のカルボキシル基を含有するビニルモノマー50モル%以上と、エチレン、スチレン、メチルメタアクリレート、酢酸ビニル、ブチルアクリレートなどの通常のビニルモノマーの群から選ばれた少なくとも1種の共重合体が挙げられ、具体的には、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体、ブチルアクリレート-アクリル酸-マレイン酸共重合体などが挙げられる。共重合体の重合度は300～5000の範囲が好ましく、更に好ましくは、800～2500である。重合度が300未満であると、この共重合体を用いて得られる高分子離型剤の離型性能が悪化し、5000を越えると、溶液の粘度が高すぎたり、水への分散が困難となり、離型剤組成物の塗工加工性が悪くなる。

【0013】カルボキシル基含有ビニルモノマーの共重合体の長鎖アルキル変性物とは、カルボキシル基と反応する官能基を含有する長鎖アルキル化合物を変性剤として、上記共重合体のカルボキシル基に反応させて、側鎖に長鎖アルキル基を多数結合させた高分子離型剤を意味する。長鎖アルキル化合物による共重合体の変性量は、該共重合体に含有するカルボキシル基1当量に対し、カルボキシル基と反応する長鎖アルキル化合物を0.5当量以上反応させることが好ましく、0.5当量未満である場合は、離型性能が充分得られない。

【0014】共重合体のカルボキシル基と反応する長鎖アルキル化合物を、具体的に例示すると、オクチルアミン、オクチルメチルアミン、ステアリアルアミン等のアミン類；オクチルアルコール、ステアリアルアルコール等のアルコール類；オクチルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル等のエポキシ類；ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート等のイソシアネート類；オクチルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマー、オクタデシルケテンダイマー、ドコサニルケテンダイマー等のケテン類；オクチルオキサゾリン、ステアリアルオキサゾリン等のアルキルオキサゾリン類等が挙げられ、これらの少なくとも1種をカルボキシル基含有ビニル共重合体に反応させる。

【0015】本発明のカルボキシル基含有ビニルモノマーの共重合体の長鎖アルキル変性物は、カルボキシル基の部分が、ポリアニリン系重合体のドーパントとして働き、ポリアニリン系重合体と対イオンを形成して、該ポリアニリン系重合体を導電性にすると共に、親水性にする。それ故に、該高分子離型剤は、ポリアニリン系重合体に対し、相溶化剤、親水化剤、水分散安定剤、導電化剤の役割を果たし、絶妙な導電性離型剤組成物にする。

【0016】(3)水酸基を含有する共重合体の長鎖アルキル変性物

水酸基を含有する共重合体とは、例えば、ポリ酢酸ビニルの部分鹸化物、ポリビニルアルコール、ポリアリルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体の部分鹸化物、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとブチルアクリレートなどのビニルモノマーとの共重合体等が挙げられ、水酸基はモノマー換算で、50モル%以上が共重合体に含有されていることが必要である。50モル%未満では、長鎖アルキル化合物を側鎖に反応させた場合、該高分子離型剤の離型性能が低下する。共重合体の重合度は300～5000の範囲が好ましく、更に好ましくは、800～2500である。重合度が300未満であると、この共重合体を用いて得られる高分子離型剤の離型性能が悪化し、5000を越えると、溶液の粘度が高すぎたり、水への分散が困難となり、離型剤の塗工加工性が悪くなる。

【0017】水酸基を含有する共重合体の長鎖アルキル変性物とは、炭素数6～30の長鎖アルキル基を有するイソシアネート、カルボン酸、酸ハライド、ケテン、アルデヒド、及び、エポキシからなる群より選ばれた少なくとも1種を、該共重合体の水酸基1当量に対し、0.5当量以上反応させて得られる側鎖に長鎖アルキル基を有する高分子離型剤を意味し、0.5当量未満である場合は、離型性能が充分得られない。

【0018】上述の共重合体の水酸基と反応する長鎖アルキル化合物を、具体的に例示すると、イソシアネート基を有するものとしては、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ドコサニルイソシアネート等が挙げられ、カルボキシル基を有するものとしては、オクタン酸、ドデカン酸、オクタデカン酸、ドコサン酸等が挙げられ、酸ハライド基を有するものとしては、オクタノイルクロライド、ドデカノイルクロライド、オクタデカノイルクロライド、オクタデシロイルクロライド、ドコサノイルクロライド等が挙げられ、ケテン基を有するものとしては、オクチルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマー、オクタデシルケテンダイマー、ドコサニルケテンダイマー等が挙げられ、アルデヒド基を有するものとしては、ヘキシルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ドデシルアルデヒド、オクタデシルアルデヒド、ドコサニルアルデヒド等が挙げられ、エポキシ基を有する

ものとしては、オクチルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、オクタデシルグリシジルエーテル、ドコサニルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらの少なくとも1種が好適に用いられる。

【0019】(4) 活性水素を含有するポリアミン化合物の長鎖アルキル変性物

活性水素を含有するポリアミン化合物とは、第1級アミノ基($-NH_2$)及び/又は第2級アミノ基($-NH-$)を含有するポリアミン化合物を意味し、活性水素とは、アミノ基の窒素原子に直接結合している水素原子、又は、該アミノ基によって活性が誘起される α 位の水素原子を意味する。従って、活性水素を保有するアミノ基は、本発明に使用するポリアミン化合物の側鎖、主鎖いずれに含まれていても構わない。又、ポリアミン化合物には、アミノ基以外に由来する活性水素(例えば、 $-OH$ 、 $-SH$ 、 $-COOH$ などに由来する活性水素)が、含まれていても何ら構わない。

【0020】アミノ基を含有するポリアミン化合物を、具体的に例示すると、ポリエチレンジアミン、ポリプロピレンジアミンなどのポリアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ペンタエチレンヘキサミン、エチレンジアミンなどのアルキル多価アミンとエピクロロヒドリンとの縮合物等のポリアルキレンジアミン；アリルアミンの単独重合体、及び、エチレン、プロピレンなどのオレフィン、ブチルアクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸とその無水物、ビニルホスホン酸、ビニルピロリドン、アリルアルコールなどのビニルモノマーとアリルアミンとの共重合体；これらのポリアミン化合物にアルキレンオキシドを開環付加させた化合物；更に、これらのポリアミン化合物をヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートにマイケル付加させた化合物などが挙げられる。これらのポリアミン化合物は単独で使用しても、2種以上を混合して使用しても何ら構わない。

【0021】ポリアミン化合物の分子量(数平均分子量)は500~100万の範囲が好ましく、更に、好ましくは、1000~50万である。分子量が500未満のポリアミン化合物を用いて得られる高分子離型剤は離型性能が悪く、100万を越えると、溶液粘度が高すぎたり、高分子離型剤が水に分散し難くなる。

【0022】ポリアミン化合物が含有するアミノ基の含有量は50モル%以上が良く、好ましくは、60モル%以上である。少な過ぎると、ポリアミン化合物の持つ活性水素が少ないことを意味し、この活性水素と反応する長鎖アルキル化合物の量が減少し、得られる高分子離型剤の離型性能が悪化する。

【0023】共重合体のアミノ基の活性水素と反応する長鎖アルキル化合物は、イソシアネート基、カルボキシル基、酸ハライド基、ケテン基、アルデヒド基及びエポ

キシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の活性水素反応性の官能基を有し、アルキル基の炭素数が6~30、好ましくは8~28である。アルキル基の炭素数が6未満であると、得られる高分子離型剤の離型性能が不十分となり、逆にアルキル基の炭素数が30を超えると、ポリアミン化合物との反応性が低下する。

【0024】共重合体のアミノ基の活性水素と反応する長鎖アルキル化合物を、具体的に例示すると、イソシアネート基を有するものとしては、ヘキシルイソシアネート、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、ドコサニルイソシアネート等が挙げられ、カルボキシル基を有するものとしては、オクタン酸、ドデカン酸、オクタデカン酸、ドコサン酸等が挙げられ、酸ハライド基を有するものとしては、オクタノイルクロライド、ドデカノイルクロライド、オクタデカノイルクロライド、オクタデシロイルクロライド、ドコサノイルクロライド等が挙げられ、ケテン基を有するものとしては、オクチルケテンダイマー、ドデシルケテンダイマー、オクタデシルケテンダイマー、ドコサニルケテンダイマー等が挙げられ、アルデヒド基を有するものとしては、ヘキシルアルデヒド、オクチルアルデヒド、ドデシルアルデヒド、オクタデシルアルデヒド、ドコサニルアルデヒド等が挙げられ、エポキシ基を有するものとしては、オクチルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、オクタデシルグリシジルエーテル、ドコサニルグリシジルエーテル等が挙げられ、これらの少なくとも1種が好適に用いられる。

【0025】活性水素を含有するポリアミン化合物の長鎖アルキル変性物からなる高分子離型剤は、ポリアミン化合物に含有されるアミノ基に由来する活性水素1当量に対し、これと反応する長鎖アルキル化合物が0.5当量以上、好ましくは0.6当量以上の割合で反応されて得られるものである。0.5当量未満であると、長鎖アルキル化合物と反応して得られる高分子離型剤の離型性能が不十分となる。

【0026】高分子離型剤の合成方法

上述の(1)に記載された高分子離型剤の合成方法は、通常のビニルモノマーの共重合と同様で、得られた共重合体は、高分子の鎖に長鎖アルキル基が側鎖に多数結合しており、そのまま、高分子離型剤として使用できる。重合方法は、溶液重合、懸濁重合、乳化重合など、いずれの方法でもよく、触媒を添加して、所定時間、加熱して共重合させる。共重合完結後、残存モノマーなどの不純物を除去し、乾燥・精製し、通常、各種の添加物を加えて、有機溶剤に希釈したり、水に溶解・分散させて、離型剤組成物とする。但し、乳化重合の場合は、重合体はそのまま、離型剤組成物の1成分として、使用できることが多い。

【0027】(2)~(4)の高分子離型剤は、主鎖にカルボキシル基、水酸基、アミノ基を、それぞれ、含有

する高分子を用意し、これと反応する特定の官能基を有する長鎖アルキル化合物を反応させて得られる高分子変性体である。これらの高分子変性体の合成に用いる溶媒の種類は、特に限定されるものではないが、長鎖アルキル化合物が有する官能基の種類によって選択されることが好ましい。

【0028】即ち、イソシアネート基やケテン基の場合は、トルエンやジメチルスルホキシド等の如きイソシアネート基、ケテン基と反応しない不活性溶媒を用いて、懸濁法や溶解法で反応を行う。カルボキシル基の場合

は、トルエンのような通常のエステル化反応に用いられる溶媒を用い、酸ハライド基の場合は、酸ハライド基と反応しない不活性な溶媒を用いて反応を行うことが好ましく、この反応時には、ピリジンのような脱ハロゲン化水素剤を添加することがより好ましい。

【0029】官能基がアルデヒド基の場合は、アルデヒド基と反応しない不活性な溶媒を用いて反応を行うことが好ましく、塩酸のような酸触媒を添加することがより好ましい。さらに、官能基がエポキシ基の場合は、エポキシ基と反応しない不活性な溶媒を用いて反応を行うことが好ましく、この反応時には、水酸化ナトリウムのようなアルカリ触媒を添加することがより好ましい。

【0030】但し、ポリアミン化合物の活性水素と長鎖アルキル化合物の官能基との反応が、長鎖アルキル化合物の官能基と水との反応より、充分に速い場合は、有機溶液でなくて、水溶液中でも反応できる。具体的には、ポリエチレンイミンとオクタデシルイソシアネートとの反応は水溶液で反応することができる。

【0031】上述の反応は赤外吸収スペクトル等により追跡でき、高分子化合物の活性水素や長鎖アルキル化合物の官能基が消失した時点をもって終了とする。

【0032】導電性アニリン系重合体

本発明に使用される導電性アニリン系重合体とは、従来公知の導電性のアニリン誘導体の（共）重合体を意味し、有機・無機溶剤に不溶性の微粒子、水や有機溶剤に膨潤又は可溶性の（共）重合体の形態で、本発明の高分子離型剤に混合されて、剥離帯電防止性の離型剤組成物とされる。

【0033】アニリン系重合体の合成法は、化学酸化重合法や電解重合法が挙げられる。化学酸化重合法は、アニリン誘導体モノマーを、酸と共に、水又はジメチルホルムアミド（DMF）のような溶剤に溶解させ、攪拌させながら、酸化剤溶液を滴下して、ドーピングと酸化重合をする。アニリン誘導体モノマーの濃度としては、水、又は、DMFなど溶液1リッターに対し、0.1～1.0モルが好ましく、酸として、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの無機プロトン酸やp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸などの有機酸が挙げられ、酸の濃度は0.1～1.0規定が適当である。重合に使用する酸化剤は、過硫酸塩、過酸化水素、過マンガ

ン酸塩、2酸化鉛、重クロム酸塩、2酸化マンガン、3価の鉄塩等が挙げられ、濃度は溶液1リッターに対し、0.1～1.0モルが適当である。

【0034】電解重合法は、アニリン誘導体モノマーを、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェートなどの支持電解質と共に、水又はアセトニトリルなどの溶剤に溶解させ、しかる後に、2枚の電極をアニリン誘導体モノマー溶液に浸漬して、電極間に直流電圧を印加して行う。電極表面で、電気化学的に酸化重合が起こって、導電性のアニリン系重合体が得られる。

【0035】アニリン誘導体モノマーとしては、例えば、アニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジフェニルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、2-ヘキシルアニリン、3-ヘキシルアニリン、2,4-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジエチルアニリン、2-メトキシアニリン、4-メトキシアニリン、2,4-ジメトキシアニリン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2-アミノビフェニル、N,N-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、アニリン-N-ブチルスルホン酸、アニリン-N-フェニル-p-スルホン酸、o-アントラニリック酸、o-メタアニリック酸等が挙げられ、これらの少なくとも1種と（共）重合される。

【0036】アニリン系重合体は、通常、有機溶剤、水に難溶性であって、塗工したり、フィルムに加工できない。その為、ポリアニリン骨格の電気特性に影響を与えないようにベンゼン核に炭素数が3以上のアルキル基を導入して、有機溶剤に可溶性にしたり、該アルキル基の末端に親水基を導入して水溶性にしている。アニリン系重合体を水溶性にするには、3つの方法があり、アニリン系重合体に親水基を導入する方法、親水基を含有するアニリン誘導体を（共）重合する方法、水溶性高分子酸とブレンドして、アニリン誘導体をイオンドーピングする方法がある。

【0037】高分子離型剤に混合する導電性アニリン系重合体は、有機溶剤や水に分散又は溶解しない塊状物では不適當で、均一性、分散性の面から、溶媒に不溶性の1μm以下の微粒子、若しくは、有機溶剤、水に可溶性であることが好ましく、環境対策として、水溶性の導電性ポリアニリン系重合体が最も好ましい。不溶性の微粒子の導電性アニリン系重合体は、高分子離型剤が有機溶剤に溶解されていても、水に分散されていても、混合して使用できる。又、水、有機溶剤を問わず、溶解性の導電性アニリン系重合体は、高分子離型剤と共通溶媒に溶解・混合され、極めて、均一の安定性の高い離型剤組成物が得られる。特に、水溶性の導電性アニリン系重合体と本発明の高分子離型剤とを混合・分散させて得られる水分散系離型剤組成物は、帯電防止性、離型性、無公

害性を有する1工程塗布型の離型剤となる。

【0038】高分子離型剤に対する導電性アニリン系重合体の混合量は、高分子離型剤100重量部に対し、導電性アニリン系重合体5～2000重量部であり、好ましくは10～1000重量部である。導電性アニリン系重合体が5重量部以下の場合、離型剤層の導電性が不十分となり、2000重量部を越えると、離型性能が低下する。

【0039】導電性アニリン系重合体を用いた本発明の離型剤組成物は、該導電性アニリン系重合体が溶解型、又は、直径が1μm以下の微粒子で、本発明の離型剤組成物の中で、該導電性アニリン系重合体が自然に自己連結する性質がある為、極めて少量で、導電性を付与できる。従って、従来の金属微粒子、金属酸化物微粒子、カーボン粒子等の混合物に比べ、これらの微粉末が、高密度電子回路等の電子部品を汚染したり、異種金属の接触による電位差酸化腐食を起こすことがない。

【0040】離型剤組成物に任意に添加される添加物質本発明の離型剤組成物には、高分子離型剤と導電性アニリン系重合体との相溶性や水に対する分散性を改善したり、テープ基材に塗工する時の該離型剤組成物の発泡を抑制したり、濡れ性を改良したり、導電性離型剤層の形成を促進・助長したり、塗布後の離型剤層の膜強度を向上させたりすることを目的に、溶剤、相溶化剤、脂肪酸、酸変性ポリオレフィン（共）重合体、高沸点液状物質、界面活性剤、架橋剤などを目的に応じて、任意に添加しても構わない。以下、本発明の離型剤組成物中に、高分子離型剤以外に添加する上述の任意添加剤を、順次、説明する。

【0041】溶剤としては、高分子離型剤、導電性アニリン系重合体を溶解、又は、分散できるものであれば、なんでも構わないが、例えば、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、水、アルカリ水溶液；シクロヘキサノン、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶剤；メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤等が挙げられる。

【0042】相溶化剤としては、高分子離型剤と導電性アニリン系重合体とを相互に溶解、又は、分散させる作用を有する物質で、両者の分子構造や極性を類似させた物質が選定され、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリレート系樹脂；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系樹脂；アニリンフォルムアルデヒド系樹脂やフェノールフォルムアルデヒド系樹脂等の未硬化物等が挙げられる。

【0043】又、アクリル酸（共）重合体、又は、p-スルホン化スチレン（共）重合体等の水溶性高分子酸は、アニリン系重合体にブレンドされて、アニリン系重合体をイオンドーピングすると同時に親水化し、アニリン系重合体を導電性にする。それ故に、本発明の（2）カルボキシル基含有ビニル共重合体の長鎖アルキル変性体で、カルボキシル基を残存させている変性体は、親水性高分子酸の1種であるから、高分子離型剤であると共に、アニリン系重合体のイオンドーピング剤でもあり、両者の重合体の相溶化剤も兼ねている。

【0044】脂肪酸は、本発明の離型剤組成物を水分散系離型剤組成物にする場合に、有効で、炭素数が10～30で、好ましくは12～26であることが適当である。脂肪酸の炭素数が10未満であると、極性が高くなり過ぎて、該脂肪酸が離型剤組成物と分離したり、融点を低くさせたりして、得られる離型剤組成物の離型性や非移行性を低下させる。逆に炭素数が30を超えると、極性が低くなり過ぎて、水に分散し難くなり、溶融粘度が高くなり過ぎて、得られる水分散系離型剤組成物を基材に塗布した後に、離型性や非移行性を発現させるためには、長時間の加熱を要し、作業工程の支障をきたす。

【0045】炭素数が10～30である脂肪酸としては、特に限定されるものではないが、例えば、ドデカン酸（ラウリン酸）、ヘキサデカン酸（パルミチン酸）、オクタデカン酸（ステアリン酸）、オクタデセン酸（オレイン酸）、イコサン酸（アラキジン酸）、ドコサン酸（ベヘン酸）等の飽和、若しくは、不飽和脂肪酸等が挙げられ、離型剤組成物への配合に際し、これらの少なくとも1種が好適に使用される。

【0046】尚、これらの脂肪酸は、水酸化ナトリウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類の水酸化物の共存下では、脂肪酸が、当然、それらの塩となっているから、本発明での脂肪酸は、脂肪酸塩も含むものとする。

【0047】脂肪酸の添加量は、特に限定されるものではないが、側鎖に長鎖アルキル基を有する高分子離型剤100重量部に対し、1～50重量部であることが好ましく、更に好ましくは、3～40重量部である。脂肪酸の添加量が1重量部未満であると、水分散系離型剤組成物を製造する時、離型剤組成物を水中に、均一で、安定的に、乳化分散させることが困難となり、得られる水分散系離型剤組成物を基材に塗布して、離型性、非移行性を発現させるためには、長時間の加熱を要するなど、作業工程の支障をきたす。逆に、脂肪酸の添加量が50重量部を超えると、得られる水分散系離型剤組成物の非移行性が低下する。

【0048】酸変性ポリオレフィン（共）重合体は、本発明の離型剤組成物を水中に均一かつ安定に乳化分散させる機能を有し、酸価は0.2～800の範囲が好ましく、更に好ましくは、10～200である。酸価が0.

2未満であると、それ自体の水中への分散が困難となり、逆に、酸価が800を超えると、離型剤組成物と分離し易くなり、均一かつ安定な水分散系離型剤組成物を得ることが困難となる。

【0049】又、任意添加物としての酸変性ポリオレフィン（共）重合体は、アニリン系重合体を導電性にするドーピング剤であると同時に、アニリン系重合体を親水性化・水溶性化する作用がある為、本発明の高分子離型剤とアニリン系重合体とを水分散系離型剤組成物にする手段に於いて、極めて有効に働く。

【0050】酸変性ポリオレフィン（共）重合体としては、特に限定されるものではないが、エチレン、プロピレン、ブテン-1等のオレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の極性基を有するビニルモノマーとの共重合体、アクリル酸変性のポリエチレンワックス、化学的又は物理的に酸化処理されたポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン（共）重合体等が挙げられ、これらの少なくとも1種が好適に用いられる。

【0051】酸変性ポリオレフィン（共）重合体に於いて、オレフィンと極性基を有するビニルモノマーとの共重合体の場合、共重合体中に占める極性基を有するビニルモノマーの含有量は、特に限定されるものではないが、0.01～40モル%であることが好ましく、更に好ましくは、0.5～10モル%である。

【0052】酸変性ポリオレフィン（共）重合体の重合度は、特に限定されるものではないが、10～2000であることが好ましく、さらに好ましくは、20～1000である。重合度が10未満であると、常温に於いても軟化状態であるので、得られる水分散系離型剤組成物の離型性や非移行性が悪化する。逆に、重合度が2000を超えると、水の分散が困難となり、得られる水分散系離型剤組成物を基材に塗布して、離型性や非移行性を発現させるのに、長時間の加熱を要し、作業工程の支障をきたす。

【0053】酸変性ポリオレフィン（共）重合体の融点及び熔融粘度は、特に限定されるものではないが、融点が40℃以上で、140℃に於ける熔融粘度が1000Pa・s以下であることが好ましく、なかでも、融点が60℃以上で、140℃に於ける熔融粘度が500Pa・s以下であることがより好ましい。融点が40℃未満であると、得られる水分散系離型剤組成物の離型性や非移行性が不十分となり、又、140℃に於ける熔融粘度が1000Pa・sを超えると、水に分散し難くなる。かかる観点から、本発明を特に限定するものではないが、マレイン酸変性のポリエチレンワックスやアクリル酸変性のワックスが好適である。

【0054】酸変性ポリオレフィン（共）重合体の添加量は、特に限定されるものではないが、本発明の高分子離型剤100重量部に対し、1～50重量部であること

が好ましく、更に好ましくは、3～40重量部である。添加量が1重量部未満であると、水分散系離型剤組成物を製造する時、離型剤組成物を水中に均一かつ安定に乳化分散させることが困難となり、得られる水分散系離型剤組成物を基材に塗布して、離型性や非移行性を発現させるのに、長時間の加熱を要し、作業工程の支障をきたす。逆に、添加量が50重量部を超えると、得られる水分散系離型剤組成物の非移行性が低下する。

【0055】高沸点液状物質は、特に限定されるものではないが、常圧下の沸点が100℃以上であり、常温の粘度が100Pa・s以下であるものが好ましい。又、粘着テープや粘着シート等の粘着加工品の粘着剤層に移行しても、粘着剤の粘着性能を著しく阻害しないものであることが好ましい。沸点が100℃未満であると、得られる水分散系離型剤組成物を、塗布・乾燥する時に、揮発し易いので、排気、回収装置等が必要となり、製造コストアップにつながる。又、粘度が100Pa・sを超えると、流動性が低くなるので、水分散系離型剤組成物の濡れ性や造膜性を向上させる効果が乏しくなる。

【0056】高沸点液状物質としては、特に限定されるものではないが、例えば、ナフテン系オイル、ラノリン、オレフィン類のオリゴマー、植物油、動物油、鉱物油等のプロセスオイル、液状ロジン、テレピン油等の液状粘着付与樹脂、ポリブテン、ジイソデシルフタレート等の可塑剤等が挙げられ、これらの少なくとも1種が好適に用いられる。

【0057】界面活性剤としては、高分子離型剤、導電性ポリアニリン系重合体の水分散剤であって、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤等のいずれも使用可能であり、これらの少なくとも1種が好適に用いられる。

【0058】ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルなどのエーテル型、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル等のエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のエステルエーテル型、脂肪酸アルカノールアミド型が挙げられる。

【0059】アニオン系界面活性剤としては、例えば、脂肪酸モノカルボン酸塩、N-アシロイルグルタミン酸塩等のカルボン酸型、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩-ホルムアルデヒド縮合物、スルホ琥珀酸ジアルキルエステル等のスルホン酸型、硫酸アルキル塩等の硫酸エステル型、磷酸アルキル塩の磷酸エステル型等が挙げられる。

【0060】カチオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩等のアミン塩型、アルキルトリメチランモニウム塩、ジアルキルジメチランモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩等の第4級ア

10

20

30

40

50

ンモニウム塩型等が挙げられる。

【0061】両性界面活性剤としては、例えば、N、N-ジメチル-N-アルキルアミノ酢酸ベタイン等のカルボキシベタイン型、2-アルキル-1-ヒドロキシエチル-1-カルボキシメチルイミダゾリニウムベタイン等のグリシン型等が挙げられる。

【0062】架橋剤は、離型剤組成物を基材に塗布して、造膜する時に、熱、光等で離型剤組成物と反応し架橋させ得るものであれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、多価イソシアネート化合物、ブロック多価イソシアネート化合物、多価エポキシ化合物、多価アクリロイル化合物、多価メチロール化合物、多価イオン金属、多価アジリジン化合物等が挙げられ、これらの少なくとも1種が好適に用いられる。

【0063】本発明の離型剤組成物に於いては、高分子離型剤に、必要に応じて、溶剤、相溶化剤、脂肪酸、酸変性ポリオレフィン（共）重合体、高沸点液状物質、界面活性剤、架橋剤などの群から選ばれる添加剤成分が加えられるが、水中に分散される平均粒子径は、これらの各種任意添加剤も含めて、1 μ m以下となるように分散されていることが好ましい。尚、ここで言う平均粒子径とは、レーザー回折光散乱法により、レーザー回折散乱式粒度分布計（例えば、商品名「9220FRA」、MICROTRAC社製）を用いて測定した粒子径分布（粒度分布）曲線における下限もしくは上限からの頻度の累積値が50%になったところの粒子径を意味する。

【0064】水に分散した離型剤組成物の平均粒子径が1 μ mを超えると、離型シートの離型性や非移行性が低下したり、十分な離型性を発現させるのに、必要塗布量が増加したり、水分散系離型剤組成物の貯蔵安定性が損なわれる。平均粒子径が大きいと、離型基材に塗工して、加熱・乾燥される工程で、水分散粒子が不安定となって、凝集し易くなり、粒子が基材を均一に被覆しない現象が起こることが観察された。

【0065】水分散系離型剤組成物の製造方法

本発明の水分散系離型剤組成物の製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、離型剤組成物を予め加熱溶解して、この加熱溶解物と水とを、例えば、加圧ニーダー、コロイドミル、高速攪拌シャフト等の混合機を用いて、高剪断をかけて平均粒子径が1 μ m以下となるまで均一に乳化分散させた後、分散粒子が融着凝集しないように冷却して、所望の水分散系離型剤組成物を得る方法（高圧乳化法）や、離型剤組成物を予め有機溶剤に溶解し、その溶液と水とを、例えば、高速乳化機を用いて、高剪断をかけて平均粒子径が1 μ m以下となるまで均一に乳化分散させた後、有機溶剤を除去して、所望の水分散系離型剤組成物を得る方法（溶剤溶解法）等が挙げられ、いずれの方法も好適に採用されるが、なかでも有機溶剤の除去が不要で工程の簡略な高圧乳化法がより好適に採用される。

【0066】高圧乳化法において、離型剤組成物の加熱溶解温度は、特に限定されるものではないが、120℃以上であることが好ましく、又、水の温度は、特に限定されるものではないが、加圧により100℃以上とされていることが好ましい。又、離型剤組成物を予め加熱溶解することなく、水中に一挙に投入し、加圧下120℃程度の温度で、高剪断をかけて平均粒子径が1 μ m以下となるまで均一に乳化分散させた後、冷却して所望の水分散系離型剤組成物を得る方法を採用しても良い。

【0067】高圧乳化法、若しくは、溶剤溶解法のいずれの方法に於いても、離型剤組成物と水との混合割合は、特に限定されるものではないが、離型剤組成物5～50重量%、水95～50重量%であることが好ましい。離型剤組成物の含有量が5重量%未満であると、乳化分散時の剪断効果が減殺されて製造効率が低下し、逆に、離型剤組成物の含有量が50重量%を超えると、粘度が高くなり過ぎて均一な乳化分散が困難となる。又、乳化分散工程を経て得られた水分散系離型剤組成物は、貯蔵安定性が損なわれない範囲で必要に応じて、水で希釈されても良い。

【0068】離型シート

本発明の離型シートは、基材の少なくとも片面に、溶剤系又は水分散系の本発明の離型剤組成物が塗布・乾燥されて成る離型剤層が設けられていることが必要である。

【0069】本発明の離型シートに用いられる基材としては、特に限定されるものではないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、セロファン等のプラスチックフィルム類、上質紙、クラフト紙、クレープ紙、グラシン紙等の紙類、含浸紙、プラスチックコート紙等の目止めを施した紙類、不織布、織布、編布の布類等が挙げられ、これらの少なくとも1種を積層して使用しても構わない。尚、基材は、離型剤層と基材との接着性を高めるために、その少なくとも片面に、コロナ処理、プラズマ処理、プライマー処理等の前処理が施されていることが好ましい。

【0070】基材に離型剤組成物を塗布する方法としては、特別なものではなく、ロールコーター、グラビアコーター、メイヤーバーコーター、リップコーター等の一般的な塗布装置を用いて、基材の少なくとも片面に、溶剤系、又は、水分散系離型剤組成物を塗布した後、例えば、加熱可能な乾燥炉を通して、加熱下で離型剤組成物の溶剤又は水を揮散させ、乾燥する通常の塗布・乾燥工程を経ることにより行えば良い。

【0071】基材の少なくとも片面に塗布する溶剤系又は水分散系離型剤組成物の厚みは、特に限定されるものではないが、基材の片面につき、固形分で膜厚が0.01～5 μ mであることが好ましい。0.01 μ m未満の場合は剥離性、剥離帯電性が悪く、5 μ mを超えると、加熱・乾燥に長時間を要して、生産性低下になり、得られる離型剤層の非移行性も低下する。

【0072】又、水分散系離型剤組成物を用いる場合は、基材と離型剤層との密着性をより高めて、得られる離型シートの離型性や非移行性を更に向上させる為に、上記乾燥工程の後に、離型剤層に加圧・加熱工程を設けることが好ましい。基材の少なくとも片面に、塗布乾燥された離型剤層を加圧・加熱することにより、微粒子状の離型剤層は溶融、平滑化されると共に、基材との密着性も高まり、離型性や非移行性に優れた離型剤層を有する離型シートを得ることができる。

【0073】離型剤層を加圧・加熱する方法としては、例えば、水分散系離型剤組成物を塗布・乾燥した基材を、高温プレスの間に挟んで加圧しながら加熱する方法（プレス法）や、水分散系離型剤組成物を塗布・乾燥した基材を加熱ロールの間を通して、加圧・加熱する方法（ロール法）等が挙げられ、いずれも好適に採用されるが、生産性に優れるロール法がより好適に採用される。

【0074】加圧・加熱時の加熱温度は、特に限定されるものではないが、離型剤成分の軟化点より高い温度であることが好ましく、通常60℃以上、より好ましくは80℃以上である。加圧・加熱時の圧力は、特に限定されるものではなく、基材の耐圧性に依存するが、通常0.01~500Kg/cm²であることが好ましい。加圧・加熱時は、ロールと離型剤層との密着性が、離型剤層と離型シート基材との密着性より低いことが必要で、逆の場合は、溶融した離型剤層がロールに転写して不都合である。従って、加熱ロールの材質としては、耐熱・離型性で、且つ、離型剤層を均一に加圧する弾性材料が要求され、例えば、耐熱性シリコンライニングゴムローラーや耐熱性テフロンライニングゴムローラー等が好ましく、いずれも好適に用いられている。

【0075】（作用）本発明の離型剤組成物は、側鎖に長鎖アルキル基を有する高分子離型剤と導電性アニリン系重合体とが混合されていることにより、以下の作用がある。導電性アニリン系重合体は、微細粒子、水又は有機溶剤可溶性の重合体として得られ、側鎖に長鎖アルキル基を有する高分子離型剤に、極めて効果的に分散・溶解・混合でき、目的に応じて、有機溶剤系、又は、水分散系離型剤組成物にすることができる。

【0076】従来の合成樹脂混合練り込み型の導電化材料である銀、ニッケル等の金属微粉末、酸化亜鉛、酸化インジウムなど金属酸化物と異なり、導電性アニリン系重合体は、高分子離型剤と比重差が小さく、1μm以下の微粒子で合成できる為、高分子離型剤と該導電性アニリン系重合体との混合・分散が極めて均一で安定な離型剤組成物にすることができる。

【0077】又、本発明のカルボキシル基を含有する高分子離型剤（未反応のカルボキシル基が残存する場合）と任意添加物（カルボキシル基を有する共重合体とアルキルカルボン酸）はアニリン系重合体のドーピング剤になり、親水化と導電化を行う作用を有し、離型剤組成物

の相溶化剤の働きも兼ねている。

【0078】更に、導電性アニリン系重合体は、高分子離型剤と組成物を形成する時、導電性アニリン系重合体同士が互いに連結して、分散する性質があり、従来の導電性物質の分散に比べ、極めて少ない量で、帯電防止ができる。それ故に、本発明の高分子離型剤と導電性アニリン系重合体との混合は、分散が極めて均一で安定した離型剤組成物にすることができ、1回の塗工工程で、離型シートを経済的に作製することができる。

【0079】本発明の離型シートは上述の離型剤組成物からなる剥離帯電防止性の離型剤層を有することにより、剥離帯電を嫌う電子部品の固定用の粘着テープ等の離型シート、保護シートとして、好適に利用される。

【0080】

【発明の実施の形態】本発明をさらに詳しく説明するため、以下に実施例、比較例を挙げる。

【0081】高分子離型剤の合成

a) 高分子離型剤(R1)

攪拌機、冷却器、滴下漏斗、温度計を備えた反応容器中に、ポリビニルアルコール（重合度1100、鹽化度98モル%）10gを、脱水したキシレン50gに分散させ、還流温度で、オクタデシルイソシアネート67gと触媒のジラウリン酸ジブチル錫0.01gとを加えて、ポリビニルアルコールと反応させた。反応の進行に伴い、ポリビニルアルコールの粉末が無くなって行くが、完全に消失してから、さらに2時間反応させた。その後、40℃まで冷却し、反応液を1000gのメタノール中に注いで、白色沈殿物を得る。これを、メタノールで洗浄し、次いで、ヘキサンで洗浄して、乾燥させて、高分子離型剤(R1)を得た。

【0082】b) 高分子離型剤(CR1)

CR1は、オクタデシルイソシアネートの代わりに、エチルイソシアネート16gを用いて、上記と同じ方法で合成して、高分子離型剤(CR1)を得た。

【0083】c) 高分子離型剤(R2)

攪拌機、冷却器、滴下漏斗、温度計を備えた反応容器中に、ポリエチレンイミン（数平均分子量10000）10gを、脱水したトルエン150gに分散させ、還流温度で、オクタデシルイソシアネート68gを加えて反応させた。反応の進行に伴い、ポリエチレンイミンの粉末が無くなって行くが、完全に消失してから、さらに2時間反応させた。その後、40℃まで冷却し、反応液を1000gのメタノール中に注いで、白色沈殿物を得た。これを、メタノールで洗浄し、次いで、ヘキサンで洗浄して、乾燥させて、高分子離型剤(R2)を得た。

【0084】導電性アニリン系重合体の合成(A1)

p-トルエンスルホン酸160g（0.8M）を脱イオン水1000mlに溶解させ、これを500mlずつに2分し、一方にはアニリン36.5g（0.4M）を加え、他方には、ペルオキソ2硫酸アンモニウム91gを

溶解させた。攪拌機、冷却器、滴下漏斗、温度計を備えた反応容器中に、前記アニリン含有p-トルエンスルホン酸溶液を仕込み、水浴で昇温を抑えながら、ペルオキソ2硫酸アンモニウム含有p-トルエンスルホン酸溶液500mlを30分かけて、滴下し、3時間攪拌を続けた。沈殿物を濾過し充分メタノールで洗浄して、緑色の導電性アニリン系重合体(A1)粉末を得た。平均粒径は0.3μmあった。

【0085】実施例1

下記の離型剤組成物を、8時間、アトライターで分散した。この分散液のポリアニリン粒子を電子顕微鏡で観察したところ、0.01μm以下であった。

離型剤組成物の配合

高分子離型剤	(R1)	4.00g
導電性アニリン系重合体(A1)		2.00g
界面活性剤		0.01g
(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)		
キシレン		200g

【0086】次いで、クルバッククラフト紙(坪量75g/m²)にポリエチレンを厚み20μmに押出ラミネートし、該ポリエチレン面を44dyn/cmにコロナ処理して、目止め紙を作製した。次いで、この目止め紙のポリエチレンの処理面に、上記配合の離型剤組成物を#10のメイヤーバーコーターを用いて、固形分換算で、0.6g/m²塗布し、炉長1m、温度120℃の乾燥炉にライン速度2m/分で通し、乾燥・造膜させて、離型シートを作製した。ここで得られた離型シートに、粘着テープ(積水化学社製;クラフトテープ#504)を貼り付け、表1に示す各種性能を測定した。結果は比較例に比べ、良好な離型性能と剥離帯電性を示した。

【0087】実施例2

高分子離型剤として、R2を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、離型剤組成物、離型シートを得た。実施例1と同様な方法で、性能を評価した。結果は表1に示されるように、比較例に比べ、良好な離型性能と剥離*

*帯電性を示した。

【0088】比較例1

導電性アニリン系重合体(A1)20gを、分散安定剤としてポリメチルメタクリレート(根上工業社製「ハイパールHPA」Mw:50万)40gと共に、キシレン140g中に添加し、8時間、アトライターで分散し、導電性アニリン系重合体分散溶液を得た。該分散溶液のアニリン系重合体粒子を電子顕微鏡で観察したところ、0.01μm以下であった。実施例1で使用した目止め紙に、#5のメイヤーバーコーターを用いて、上記分散液を固形分換算で、3.0g/m²を塗布し、ライン速度2m/分で、乾燥炉に通し、乾燥・造膜して、導電性シートを作製した。

【0089】該導電性シートの上に、高分子離型剤(R1)の2重量%のキシレン溶液を、#10のメイヤーバーコーターで、固形分で、0.4g/m²塗布し、ライン速度2m/分で、乾燥炉に通し、乾燥・造膜して、剥離帯電防止性の離型シートを作製した。得られた離型シートに、粘着テープ(積水化学社製;クラフトテープ#504)を貼り付け、表1に示す各種性能を測定した。結果は比較例に比べ、離型性能は遜色ないが、剥離帯電性は劣っていた。

【0090】比較例2

高分子離型剤(R1)の0.5重量%のキシレン溶液を、#2のメイヤーバーコーターで、固形分で、0.02g/m²塗布した以外は比較例1と同様にして、離型シートを作製した。結果は表1に示す通り、剥離帯電性能は実施例と同等であったが、離型性は劣っていた。

【0091】比較例3

高分子離型剤として、CR1を用いた以外は、実施例1と同様に、離型シートを作製した。評価結果は表1に示すように、離型性に劣っていた。

【0092】

【表1】

	実 施 例		比 較 例		
	1	2	1	2	3
展開力 (g)	80	100	80	260	500
残存接着力 (%)	92	90	92	75	60
表面抵抗 Ω/□	2×10 ⁸	1×10 ⁸	3×10 ¹²	3×10 ⁷	2×10 ⁹
塵埃付着	無し	無し	有り	無し	無し

【0093】離型シートの性能測定方法

表1の各種評価項目は下記の方法で行った。

展開力: JIS Z-0237「粘着テープ・粘着シート試験方法」に準拠し、離型シートの離型面に、幅25mmの短冊状に裁断された粘着テープ(商品名「クラフトテープ#504」、積水化学社製)を圧着ローラーで貼り付けて試験片を作製し、23℃、65%RHの雰囲気下に24時間放置した後、同雰囲気下で、高速剥離試

験機を用い、10m/分の剥離速度で、「180度引き剥がし試験」を行い、展開力(g/25mm)を求めた。展開力が低い程、離型シートの離型性が優れていることを示す。

【0094】残存接着力: 展開力の場合と同様の方法で作製した試験片を、23℃、65%RHの雰囲気下に24時間放置した後、粘着テープを離型シートから剥離した。次いで、JIS Z-0237に準拠し、剥離され

た粘着テープをステンレス板に圧着ローラーで貼り付け、23℃、65%RHの雰囲気下に24時間放置した後、同雰囲気下で、高速剥離試験機を用い、300mm/分の剥離速度で、「180度引き剥がし試験」を行い、剥離強度P(g/25mm)を測定した。

【0095】別途、離型シートに貼り付けなかった粘着テープを用い、同様にしてステンレス板に貼り付け、同様の条件で剥離強度を測定したところ、2010(g/25mm)であった。両方の剥離強度の比〔(P/2010)×100〕を算出し、残存接着力(%)を求めた。残存接着力が100%に近い程、粘着剤層に対する離型剤成分の移行量が少ないことを示す。

【0096】表面抵抗

離型シートの表面に、表面抵抗計「東京電子社製、高抵抗計TR-3」の測定端子を接触させて測定した。この測定値は、離型シートの導電性を示し、小さい程、剥離帯電防止性が優れている。

【0097】塵埃付着試験

離型シートに、粘着テープ（積水化学社製；クラフトテ

ープ#504)を、圧着ローラー(JIS Z-0237に準拠)で、貼り付け、25mm幅に短冊状に切断し、23℃で24時間放置する。しかる後、離型シートを10mm/分の速度で180度に引き剥がし、その直後の離型シートを、崩したタバコの灰の上で、10mmの距離に近づけ、灰が吸着されるか否かを、目視で観察する。この試験は帯電防止性、剥離帯電防止性能をテストする方法で、吸着する灰が少ない方が、性能が良いことを示す。

10 【0098】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の離型剤組成物は、上記の如く構成されているので、剥離帯電防止性を有する離型剤組成物となり、該離型剤組成物から得られる離型シートは、剥離帯電防止性の粘着テープの離型シート、保護シートとして使用される。剥離帯電防止性の粘着テープは、品質性能と生産作業性の面から、静電気による帯電を防止することが必要な電子部品の固定用に極めて有用である。

JP 2000-79662

HIGHLY ANTISTATIC LAMINATE AND MOLDED PRODUCT USING THE SAME

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a highly antistatic laminate excellent in antistatic properties even under low humidity or after water immersion or molding, certainly preventing the generation of static electricity under all environments, having excellent transparency and blocking resistance, extremely low in the deficient of a conductive layer, and a molded product using the same.

SOLUTION: A highly antistatic laminate 2 is a highly antistatic laminate wherein a conductive layer is laminated to at least the single surface of a base material and the conductive layer is a cured layer containing a conductive polymer and a surfactant. The highly antistatic laminate 2 is a highly antistatic laminate wherein the conductive layer is laminated to at least the single surface of the base material and the surface resistivity (FRS0) of the conductive layer under a condition of 25°C and relative humidity 15% is $10^{11} \Omega/(\text{square})$ or less and a ratio (RS1/RS0) of surface resistivity (RS1) of the conductive layer after the highly antistatic laminate is immersed in pure water at 40°C for one hour under a condition of 25°C and relative humidity 15% is 10 or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-79662

(P2000-79662A)

(43) 公開日 平成12年3月21日 (2000.3.21)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

B 3 2 B 27/18

B 3 2 B 27/18

J

B 6 5 D 81/02

B 6 5 D 81/02

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平11-174502

(22) 出願日 平成11年6月21日 (1999.6.21)

(31) 優先権主張番号 特願平10-174748

(32) 優先日 平成10年6月22日 (1998.6.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 小長谷 重次

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 阿部 和洋

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100080791

弁理士 高島 一

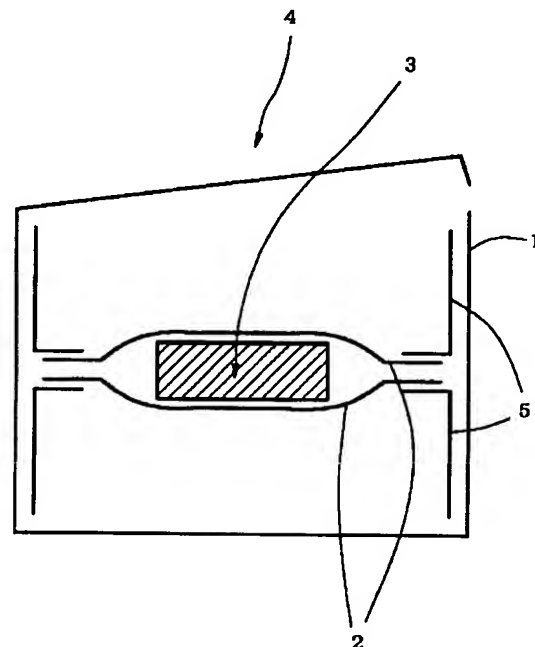
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高制電性積層体およびそれを用いた成形品

(57) 【要約】

【課題】 低湿度下でも、また水中浸せき後や成形後も帯電防止性に優れ、あらゆる環境下で静電気発生を確実に防止し、且つ、すぐれた透明性、耐ブロッキング性を有し、導電層の欠損率が極めて低い高制電性積層体およびそれを用いた成形品を提供する。

【解決手段】 本発明の高制電性積層体は、基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体であって、当該導電層が導電性高分子および界面活性剤を含みかつ硬化した層であることを特徴とする。また本発明の高制電性積層体は、基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体であって、①当該導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗 (R_S) が10¹¹Ω/□以下であり、かつ②当該高制電性積層体を40℃純水中に1時間浸漬した後の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗 (R_S₁) とR_Sとの比 (R_S₁/R_S) が10以下であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体であって、当該導電層が導電性高分子および界面活性剤を含みかつ硬化した層であることを特徴とする高制電性積層体。

【請求項2】 導電層が、さらに熱可塑性高分子を含むことを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項3】 導電層が、架橋剤の架橋反応により硬化した層であることを特徴とする請求項1または2に記載の高制電性積層体。

【請求項4】 導電性高分子が、水または有機溶媒に可溶性導電性高分子であることを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項5】 導電性高分子が、ポリアニリン及び／またはその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項6】 導電性高分子が、スルホン酸基含有ポリアニリン及び／またはその誘導体であることを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項7】 導電性高分子が、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸を重合成分として含む重合体であることを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項8】 導電性高分子が、アミノアニソールスルホン酸を重合成分として含む重合体であることを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項9】 熱可塑性高分子が、親水性基を有するポリエステルであることを特徴とする請求項2に記載の高制電性積層体。

【請求項10】 熱可塑性高分子が、全ジカルボン酸成分に対し、親水性基を有するジカルボン酸を0.5～15モル％、および／または全ジオール成分に対し、親水性基を有するジオールを0.5～15モル％共重合した共重合ポリエステルであることを特徴とする請求項2に記載の高制電性積層体。

【請求項11】 熱可塑性高分子が、ポリエステルに親水性基を有するビニル系モノマーをグラフト重合したグラフトポリエステルであることを特徴とする請求項2に記載の高制電性積層体。

【請求項12】 架橋剤が、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、多官能オキサゾリン化合物、多官能ビニル化合物、多官能アクリル化合物、多官能カルボン酸化合物、多官能アミン化合物、多官能ヒドロキシ化合物および多官能メルカプト化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3に記載の高制電性積層体。

【請求項13】 導電層が、導電性高分子および／または熱可塑性高分子の自己架橋により硬化した層であることを特徴とする請求項1または2に記載の高制電性積層体。

【請求項14】 基材が有機樹脂からなるフィルムまた

はシートであり、かつ積層体のヘイズが5.0以下であることを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項15】 基材が、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリウレタンからなる群から選ばれたフィルムまたはシートであることを特徴とする請求項1に記載の高制電性積層体。

【請求項16】 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体であって、

①当該導電層の25℃、相対湿度15％での表面抵抗(R_S)が10¹¹Ω/□以下であり、かつ②当該高制電性積層体を40℃純水中に1時間浸漬した後の導電層の25℃、相対湿度15％での表面抵抗(R_{S1})とR_Sとの比(R_{S1}/R_S)が10以下であることを特徴とする高制電性積層体。

【請求項17】 高制電性積層体を150％伸張した後の導電層の25℃、相対湿度15％での表面抵抗(R_{S2})とR_Sとの比(R_{S2}/R_S)が10以下であることを特徴とする請求項16に記載の高制電性積層体。

【請求項18】 導電層の欠損率が30％以下であることを特徴とする請求項16に記載の高制電性積層体。

【請求項19】 導電層が、導電性高分子および界面活性剤を含みかつ硬化した層であることを特徴とする請求項16に記載の高制電性積層体。

【請求項20】 導電層が、さらに熱可塑性高分子を含むことを特徴とする請求項19に記載の高制電性積層体。

【請求項21】 請求項1または16に記載の高制電性積層体を成形してなることを特徴とする電子部品用容器。

【請求項22】 トレイである請求項21に記載の電子部品用容器。

【請求項23】 請求項1または16に記載の高制電性積層体を成形してなることを特徴とする電子部品用キャリアテープ。

【請求項24】 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体を成形してなる電子部品用トレイであって、当該トレイは凹部とその外周のフランジ部とからなり、①当該フランジ部の導電層の25℃、相対湿度15％での表面抵抗(R_{S3})が10¹¹Ω/□以下で、②当該トレイを40℃純水中に1時間浸漬した後のフランジ部の導電層の25℃、相対湿度15％での表面抵抗(R_{S4})とR_{S3}との比(R_{S4}/R_{S3})が10以下であり、③フランジ部の厚みを1とした場合の厚み0.7～0.5に相当する凹部の導電層の25℃、相対湿度15％での表面抵抗(R_{S5})とR_{S3}との比(R_{S5}/R_{S3})が100以下であり、かつ④導電層の欠損率が30％以下であることを特徴とする電子部品用トレイ。

【請求項25】 請求項1、16～18のいずれかに記

載の高制電性積層体を成形してなることを特徴とする請求項24に記載の電子部品用トレイ。

【請求項26】 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体を成形してなる電子部品用キャリアテープであって、当該キャリアテープは長手方向に沿って複数配置された、電子部品を収納するための複数の凹部と、その外周のフランジ部とからなり、①当該フランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)が10¹¹Ω/□以下であり、②当該キャリアテープを40℃純水中に1時間浸漬した後のフランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)とR_Sとの比(R_S/R_S)が10以下であり、③フランジ部の厚みを1とした場合の厚み0.7~0.5に相当する凹部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)とR_Sとの比(R_S/R_S)が100以下であり、かつ④導電層の欠損率が30%以下であることを特徴とする電子部品用キャリアテープ。

【請求項27】 請求項1、16~18のいずれかに記載の高制電性積層体を成形してなることを特徴とする請求項26に記載の電子部品用キャリアテープ。

【請求項28】 容器と、対向する一対の端部が容器内に固定された、被包装物を挟持するための一対の伸縮性フィルムとを有する緩衝性包装部材であって、当該伸縮性フィルムが請求項1および16~18に記載の高制電性積層体から選ばれることを特徴とする緩衝性包装部材。

【請求項29】 請求項1、16~18のいずれかに記載の高制電性積層体をICカード基体として用いたことを特徴とするICカード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、耐ブロッキング性を維持しつつ、低湿度下での帯電防止性及び耐水性、耐温水性に優れた高制電性積層体およびそれを用いた成形品に関する。より詳しくは、本発明は、IC、LSI、シリコンウェハー、ハードディスク、液晶基板、電子部品等の電子材料の保管、移送、装着に際して、それらの電子材料を静電気等による破壊やゴミの付着等から保護するために、導電性を付与した、キャリアテープ、カバーテープ、容器(トレイ等)、クリーンルームなどに用いられる部屋の仕切り板等に特に好適な、またOHP、X線写真フィルム、銀塩コート写真用フィルム、印画紙、合成紙等の基材に適した高制電性積層体およびそれを用いた成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型電子部品、特にIC、トランジスタ、ダイオード、水晶発振器等のチップ型電子部品の需要が著しい伸びを示している。これらはプラスチック成形品からなるキャリアテープのポケット(凹部)に

収納し、カバーフィルムで密封して包装体として供給または移送され、使用時にカバーフィルムを剥離して取り出して基板等に装着される。

【0003】包装体の供給時や移送時にキャリアテープに静電気が発生して帯電したり、またカバーフィルム剥離工程でキャリアテープに帯電がきわめておこり易い。キャリアテープの帯電は電子部品の確実な実装を困難にしたり、静電破壊等の問題を引き起こす。

【0004】これらの問題を解消するため、キャリアテープの原材料となるポリスチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル等の熱可塑性樹脂シートには、導電性又は帯電防止性を付与することが行われており、カーボンブラックや、界面活性剤を練り込んだり、塗布する方法が採用されてきた。

【0005】しかし、カーボンブラックを練り込んだ熱可塑性樹脂シートから十分な導電性を有するキャリアテープを得るには、カーボンブラックを10~30重量%程度添加する必要がある、その結果、成形されたキャリアテープの引張り、引裂強度、伸び等の物性が低下したり、透明性が悪くなるためキャリアテープのポケットに収納された電子部品を確認することが困難となり、光センサー等を用いた位置決めが困難を招く等の問題があった。

【0006】上記の問題を解決するために、カーボンブラックをバインダー等に分散させた塗料をプラスチックシート表面に薄く塗工し、導電層の形成と透明性を確保する試みがある。しかし、光線透過率はやや改良されるものの未だ不十分であり、キャリアテープのポケットに収納された電子部品を確認するのが依然として困難である。また、深絞り加工等でポケットを形成する際のシートの伸びにカーボンブラックが追随しないので、所望の導電性が得られないという問題が生じる。

【0007】また、界面活性剤を使用したシートから得られるキャリアテープは、透明性が良好であるが、導電性が低く、且つ導電性の湿度依存性が大きいので、安定した帯電防止性能が得られない問題があった。

【0008】また、最近では、制電処理された電子材料用容器を繰り返し使用する動きが活発化している。上記のごとき界面活性剤を用いた制電性容器を繰り返し使用のため水等で洗浄すると、界面活性剤が溶出するため、再使用できないのが現状である。

【0009】また、ブロッキング防止のために熱可塑性樹脂シート、たとえばポリエステルシートの表面にシリコンが塗布されているが、シリコンを塗布すると印刷性や、ヒートシール性が著しく低下する欠点がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の欠点を解消するものであり、低湿度下でも、また水中浸漬後や成形後も帯電防止性に優れ、あらゆる環境下で静

電気発生を確実に防止し、且つ、すぐれた透明性、耐ブロッキング性を有し、導電層の欠損率が極めて低い高制電性積層体およびそれを用いた成形品を提供するものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は以下の通りである。

(1) 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体であって、当該導電層が導電性高分子および界面活性剤を含みかつ硬化した層であることを特徴とする高制電性積層体。

(2) 導電層が、さらに熱可塑性高分子を含む上記(1)に記載の高制電性積層体。

(3) 導電層が、架橋剤の架橋反応により硬化した層である上記(1)または(2)に記載の高制電性積層体。

(4) 導電性高分子が、水または有機溶媒に可溶な導電性高分子である上記(1)に記載の高制電性積層体。

(5) 導電性高分子が、ポリアニリン及び／またはその誘導体である上記(1)に記載の高制電性積層体。

(6) 導電性高分子が、スルホン酸基含有ポリアニリン及び／またはその誘導体である上記(1)に記載の高制電性積層体。

(7) 導電性高分子が、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸を重合成分として含む重合体である上記(1)に記載の高制電性積層体。

(8) 導電性高分子が、アミノアニソールスルホン酸を重合成分として含む重合体である上記(1)に記載の高制電性積層体。

(9) 熱可塑性高分子が、親水性基を有するポリエステルである上記(2)に記載の高制電性積層体。

(10) 熱可塑性高分子が、全ジカルボン酸成分に対し、親水性基を有するジカルボン酸を0.5～15モル%、および／または全ジオール成分に対し、親水性基を有するジオールを0.5～15モル%共重合した共重合ポリエステルである上記(2)に記載の高制電性積層体。

(11) 熱可塑性高分子が、ポリエステルに親水性基を有するビニル系モノマーをグラフト重合したグラフトポリエステルである上記(2)に記載の高制電性積層体。

(12) 架橋剤が、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、多官能オキサゾリン化合物、多官能ビニル化合物、多官能アクリル化合物、多官能カルボン酸化合物、多官能アミン化合物、多官能ヒドロキシ化合物および多官能メルカプト化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である上記(3)に記載の高制電性積層体。

(13) 導電層が、導電性高分子および／または熱可塑性高分子の自己架橋により硬化した層である上記(1)または(2)に記載の高制電性積層体。

(14) 基材が有機樹脂からなるフィルムまたはシートであり、かつ積層体のヘイズが5.0以下である上記(1)に記載の高制電性積層体。

(15) 基材が、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリウレタンからなる群から選ばれたフィルムまたはシートである上記(1)に記載の高制電性積層体。

【0012】(16) 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体であって、

①当該導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)が10¹¹Ω/□以下であり、かつ②当該高制電性積層体を40℃純水中に1時間浸漬した後の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_{S1})とR_Sとの比(R_{S1}/R_S)が10以下であることを特徴とする高制電性積層体。

(17) 高制電性積層体を150%伸張した後の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_{S2})とR_Sとの比(R_{S2}/R_S)が10以下である上記(16)に記載の高制電性積層体。

(18) 導電層の欠損率が30%以下である上記(16)に記載の高制電性積層体。

(19) 導電層が、導電性高分子および界面活性剤を含みかつ硬化した層である上記(16)に記載の高制電性積層体。

(20) 導電層が、さらに熱可塑性高分子を含む上記(19)に記載の高制電性積層体。

(21) 上記(1)または(16)に記載の高制電性積層体を成形してなることを特徴とする電子部品用容器。

(22) トレイである上記(21)に記載の電子部品用容器。

(23) 上記(1)または(16)に記載の高制電性積層体を成形してなることを特徴とする電子部品用キャリアテープ。

【0013】(24) 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体を成形してなる電子部品用トレイであって、当該トレイは凹部とその外周のフランジ部とからなり、①当該フランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)が10¹¹Ω/□以下で、②当該トレイを40℃純水中に1時間浸漬した後のフランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)とR_Sとの比(R_S/R_S)が10以下であり、③フランジ部の厚みを1とした場合の厚み0.7～0.5に相当する凹部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)とR_Sとの比(R_S/R_S)が100以下であり、かつ④導電層の欠損率が30%以下であることを特徴とする電子部品用トレイ。

(25) 上記(1)、(16)～(18)のいずれかに記載の高制電性積層体を成形してなる上記(24)に記載の電子部品用トレイ。

(26) 基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体を成形してなる電子部品用キャリアテープであって、当該キャリアテープは長手方向に沿って複数配置された、電子部品を収納するための複数の凹部と、その外周のフランジ部とからなり、①当該フランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)

が $10^{11}\Omega/\square$ 以下であり、②当該キャリアテープを40℃純水中に1時間浸漬した後のフランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)と RS_s との比(RS_s/RS_s)が10以下であり、③フランジ部の厚みを1とした場合の厚み0.7~0.5に相当する凹部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)と RS_s との比(RS_s/RS_s)が100以下であり、かつ④導電層の欠損率が30%以下であることを特徴とする電子部品用キャリアテープ。

(27)上記(1)、(16)~(18)のいずれかに記載の高制電性積層体を成形してなる上記(26)に記載の電子部品用キャリアテープ。

【0014】(28)容器と、対向する一対の端部が容器内に固定された、被包装物を挟持するための一対の伸縮性フィルムとを有する緩衝性包装部材であって、当該伸縮性フィルムが上記(1)および(16)~(18)に記載の高制電性積層体から選ばれることを特徴とする緩衝性包装部材。

(29)上記(1)、(16)~(18)のいずれかに記載の高制電性積層体をICカード基体として用いたことを特徴とするICカード。

【0015】

【発明の実施の態様】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の高制電性積層体は、基材の少なくとも片面に導電層を積層してなる高制電性積層体である。

【0016】本発明における基材の種類は特に限定しないが、無機性基材及び/または有機性基材が使用でき、無機性基材としては、スチール、アルミ、ステンレス等の金属材料、シリカ、アルミニウム、チタン等のアルコラートの加水分解で得られる無機高分子材料等からなる基材が適用可能であり、有機性基材としては、ポリエステル、6-ナイロン、6,6-ナイロン等のナイロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂材料の単一または2種以上の混合材料からなる単層または2層以上の基材、熱硬化性樹脂材料等からなる基材が適用可能である。上記熱可塑性樹脂材料のうち、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリウレタンが好適に使用できる。また、上記無機材料と有機材料とのハイブリッド材料からなる基材も適用可能である。

【0017】上記の基材の形態としてはフィルム、シート等の平面性を有するものが好ましい。例えば、ポリエステルフィルムまたはシート、あるいはスチール板、アルミ板、ステンレス板等が挙げられる。

【0018】以下、基材としてポリエステルシートあるいはフィルムを中心に詳細に述べるが、本発明の高制電性積層体の基材は、ポリエステルシートまたはフィルムに限定されるものではない。ここでいうポリエステルとは、主として脂肪族および/または芳香族ジカルボン酸

成分と脂肪族および/または芳香族ジオール成分とからなる高分子であり、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)のホモポリマーはもちろんのこと、PETのテレフタル酸成分のすべてまたは一部を、オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸、セバシン酸、ナフタレンジカルボン酸等のとき他の1種以上のジカルボン酸成分に置換したものの、PENのナフタレンジカルボン酸成分のすべてまたは一部を、テレフタル酸、オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸、セバシン酸等のとき他の1種以上のジカルボン酸成分に置換したものの、PETおよび/またはPENのエチレングリコール成分のすべてまたは一部を、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、プロピレングリコール、シクロヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール、トリメチレングリコール等のとき他の1種以上のグリコール成分で置換したもの等が挙げられる。

【0019】またこのポリエステルシートまたはフィルムには、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカアルミナ、酸化チタン、ゼオライト、ポリスチレン粒子等の無機または有機の滑剤が含まれていてもよい。透明性の点から、滑剤の量は少ない方が好ましく、その添加量は滑剤の粒子径に依存する。一般的に好ましい滑剤の平均粒径は5ミクロン以下、より好ましくは2ミクロン以下、また添加量は好ましくは5000ppm以下、より好ましくは3000ppm以下である。また、ポリマーの本質的な性質を変えない範囲内で添加剤、紫外線吸収剤、安定剤および顔料を加えることも出来る。

【0020】上記の基材の少なくとも片面には導電層が積層されており、当該導電層は導電性高分子および界面活性剤を含みかつ硬化した層である。導電性高分子を含有することにより、導電性を付与でき、特に低湿度下での帯電防止性が良好となる。

【0021】本発明における導電性高分子は、特に限定しないが、 π 電子共役構造を有する導電性高分子、例えば、ポリアニリン、ポリピロー、ポリチオフェンおよびそれらの誘導体が挙げられ、中でも、水または有機溶媒、特に水に溶解または分散可能な導電性高分子や、ドーパントにより水または有機溶媒に可溶化あるいは分散化される導電性高分子が好ましい。

【0022】このような導電性高分子としては、塩酸、過塩素酸、硫酸等の無機酸やベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸などスルホン酸基含有化合物等のドーパントで可溶化あるいは分散化したポリアニリンまたはその共重合体、ポリアニリンの一部または全てのベンゼン環の1つまたはそれ以上の

水素原子をスルホン酸基で置換したスルホン化ポリアニリン、長鎖アルキル基の結合したポリピロール、ポリチオフェン及びその誘導体が挙げられ、本発明においては、スルホン化ポリアニリン、ドーパントである上記酸性化合物で可溶化されたポリアニリン及びその誘導体が特に好ましい。

【0023】本発明に用いられるスルホン化ポリアニリンについてはさらに詳述する。該スルホン化ポリアニリンはポリアニリン骨格の一部または全てのベンゼン環の1つまたはそれ以上の水素原子をスルホン酸基で置換したポリマーであり、その構造については特に限定しない。ポリアニリンを濃硫酸でスルホン化することにより得られるスルホン化ポリアニリンや、アミノベンゼンスルホン酸類を単独重合またはその他のアニリン類と共重合することにより得られるスルホン化ポリアニリンがある。本発明においては、後者のスルホン化ポリアニリンが好適であり、アミノベンゼンスルホン酸類として、アルコキシ基置換アミノベンゼンスルホン酸類、特にアミノアニソールスルホン酸類が好適である。

【0024】アミノアニソールスルホン酸類の具体例として、2-アミノアニソール-3-スルホン酸、2-アミノアニソール-4-スルホン酸、2-アミノアニソール-5-スルホン酸、2-アミノアニソール-6-スルホン酸、3-アミノアニソール-2-スルホン酸、3-アミノアニソール-4-スルホン酸、3-アミノアニソール-5-スルホン酸、3-アミノアニソール-6-スルホン酸、4-アミノアニソール-2-スルホン酸、4-アミノアニソール-3-スルホン酸等を挙げることができる。上記アミノアニソールスルホン酸類のメトキシ基が、エトキシ基、イソプロポキシ基等の他のアルコキシ基に置換された化合物を用いることも可能である。上記のアミノアニソールスルホン酸類の中でも、2-アミノアニソール-3-スルホン酸、2-アミノアニソール-4-スルホン酸、2-アミノアニソール-5-スルホン酸、2-アミノアニソール-6-スルホン酸、3-アミノアニソール-2-スルホン酸、3-アミノアニソール-4-スルホン酸、3-アミノアニソール-6-スルホン酸が好ましく用いられる。

【0025】本発明に用いられるスルホン化ポリアニリンは、スルホン酸基含有量は、ベンゼン環に対して好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、特に好ましくは100モル%である。また、スルホン酸基を含むベンゼン環と含まないベンゼン環が混在したり、交互に並んだりしても、本発明の目的には問題はない。スルホン酸基含有率が70モル%未満であると、スルホン化ポリアニリンの水、アルコールまたはそれらの混合溶媒系等への溶解性または分散性が不十分になり、結果として基材への塗布性及び延展性が悪くなり、得られる塗布層の導電性が著しく低下する傾向になる。

【0026】本発明に用いられるスルホン化ポリアニ

リンの数平均分子量は、好ましくは300~500000であり、特に10000以上が前述の溶媒への溶解性及び塗布層の強度の点で好ましい。また、低分子量のスルホン化ポリアニリンおよびその誘導体を、ジエポキシ化合物、ジイソシアネート化合物等の2個以上のアミノ基と反応し得る基を有する化合物で高分子量化したものを使用することもできる。

【0027】スルホン化ポリアニリンを基材に塗布するには、まず所定の溶媒から塗布液を調製するが、その濃度は溶剤100重量部に対して、スルホン化ポリアニリンは好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~2重量部である。スルホン化ポリアニリンの使用量が0.01重量部未満では、溶液の長期保存性が悪くなり、塗布層にピンホールが発生しやすくなり、塗布層の導電性が著しく劣る。また、使用量が10重量部を越えるとスルホン化ポリアニリンの水又は水/有機溶媒系への溶解性、分散性及び基材への塗布性が悪くなる傾向があり、好ましくない。

【0028】前記溶媒は、ポリエステルフィルム等の基材を溶解または膨潤させないならば、いかなる溶媒も使用可能であるが、水または水/アルコール等の有機溶媒との混合溶媒を用いる方が、使用環境面で好ましいのみならず、基材への塗布性及び導電性が向上する場合もある。

【0029】有機溶媒はメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、メチルプロピレングリコール、エチルプロピレングリコールなどのプロピレングリコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドンなどのピロリドン類などが好ましく用いられる。これらは、水と任意の割合で混合して用いられる。

【0030】この例として、具体的には、水/メタノール、水/エタノール、水/プロパノール、水/イソプロパノール、水/メチルプロピレングリコール、水/エチルプロピレングリコールなどを挙げることができる。用いられる割合は水/有機溶媒=1/10~10/1が好ましい。

【0031】基材への密着性、延展性、強度の点から、導電層は熱可塑性高分子を含有することが好ましい。本発明で使用される熱可塑性高分子は、ポリエステル、ポリアミド（ナイロン、芳香族ポリアミド等）、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリアミドイミド、ポリイミド等の熱可塑性高分子を含むものであり、その形態は特に限定されない。水への分散性の点から、親水性基を有する熱可塑性高分子が本発明には好適である。親水性基とは、水に対して親和性を示す基であり、スルホン酸基、

カルボキシ基、リン酸基等の酸性基又はそのアルカリ金属塩基、アンモニウム塩基やアミノ基、水酸基が挙げられる。また、親水性基に変化し得る基を有する熱可塑性高分子を用い、後の工程で当該高分子を親水性基を有する熱可塑性高分子としてもよい。親水性基に変化し得る基としては、エステル基、アミド基、酸無水物基、グリシジル基、ニトリル基、クロロ基等が挙げられる。

【0032】上記の熱可塑性高分子の水系分散液を得るためには、熱可塑性高分子を適当な水溶性有機化合物に溶解し、その溶液を水に分散させることが望ましい。例えば、好ましくは親水性基を有する熱可塑性高分子と水溶性有機化合物とを50～200℃で予め混合、溶解し、この混合物に水を加え攪拌して分散する方法、あるいは逆にこの混合物を水に加え、攪拌して分散する方法、あるいは親水性基を有する熱可塑性高分子を水溶性有機化合物の存在下、水中で40～120℃で攪拌する方法がある。

【0033】上記水溶性有機化合物とは、20℃での水に対する溶解度が20g/l以上の有機化合物であり、例えば、脂肪族および脂環族のアルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類等であり、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノールなどの1価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、n-ブチルセロソルブなどのグリコール誘導体、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、酢酸エステルなどのエステル類、メチルエチルケトンなどのケトン類である。これら有機化合物は単独または2種以上を併用することが出来る。上記水溶性有機化合物の中でも、水への分散性、基材への塗布性の点からイソプロパノール、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブが好ましい。

【0034】本発明においては、熱可塑性高分子として、導電性の点から、親水性基含有ポリエステルが好適に使用できる。当該ポリエステルにおいて、親水性基の導入方法として、例えば、ポリエステルに濃硫酸を反応させスルホン酸基を導入する方法や、親水性基を有するモノマーを共重合成分とする方法があるが、後者が生産上好ましい。

【0035】本発明に好適な親水性基含有ポリエステルは、全ジカルボン酸成分に対し、親水性基を有するジカルボン酸を0.5～15モル%および親水性基を有しないジカルボン酸85～99.5モル%、および/または全ジオール成分に対し、親水性基を有するジオールを0.5～15モル%および親水性基を有しないジオール85～99.5モル%を重合させて得られた実質的に水不溶性の共重合ポリエステルである。親水性基を有するジカルボン酸および/又はジオールの含有量が15モル%を超えると共重合ポリエステルの耐水性が低下するお

それが水に分散しにくくなるおそれがあり、水分散液として基材に塗布することが困難になる場合がある。

【0036】本発明においては、親水性基としては、スルホン酸金属塩基が特に好ましく、この場合、スルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸をモノマー原料として使用するのが好ましい。スルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸としては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸等の金属塩などがあげられ、特に好ましいのは5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ナトリウムスルホテレフタル酸である。これらのスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸成分は全ジカルボン酸成分に対して、好ましくは0.5～15モル%、特に好ましくは2.0～10モル%である。

【0037】上記ポリエステルの水に対する分散性は、共重合成分、溶剤としての水溶性有機化合物の種類および配合比などによって異なるが、親水性基の含有量は水に対する分散性を損なわない限り少量の方が耐水性の面から好ましい。

【0038】上記ポリエステルの、親水性基を有しないジカルボン酸としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸が使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などをあげることが出来る。これらの芳香族ジカルボン酸は全ジカルボン酸成分の40モル%以上であることが好ましく、40モル%未満ではポリエステルの機械的強度や耐水性が低下する。脂肪族および脂環族のジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などがあげられる。

【0039】上記ポリエステルのグリコール成分としては、炭素数2～8個の脂肪族グリコールが主として用いられ、具体的にはエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどである。またポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルも使用可能である。さらにp-オキシエトキシ安息香酸の様なオキシカルボン酸成分を共重合させてもかまわない。また、少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合などを含有するジカルボン酸および/またはグリコール成分を共重合させてもかまわない。

【0040】上記親水性基含有ポリエステルは、例えば、上記ジカルボン酸成分、上記グリコール成分を用い

て、常法により、エステル交換反応、重縮合反応などを行うことにより得られる。得られた親水性基含有ポリエステルは、例えば、*n*-ブチルセロソルブのような溶媒とともに加熱攪拌され、さらに攪拌しながら徐々に水を加えることにより、水溶液または水分散液とされて用いられ得る。

【0041】また、本発明においては、熱可塑性高分子として、幹ポリマーであるポリエステルの側鎖に枝ポリマーの重合成分である親水性基を有するビニル系モノマーをグラフト重合したグラフトポリエステルも使用可能である。当該ポリマーを使用することにより、透明性、

基材への密着性、耐久性をさらに向上させることができる。【0042】ポリエステルにグラフトさせることができる親水性基を有するビニル系モノマーとしては、カルボキシル基、スルホン酸基またはそれらのアルカリ金属塩基あるいはアンモニウム塩基や、水酸基、アミド基などを有するビニル系モノマー、親水性基に変化させることができる基として、エステル基、アミド基、酸無水物基、グリシジル基、クロル基、ニトリル基などを有するビニル系モノマーが挙げられる。そのなかでカルボキシル基またはそのアルカリ金属塩基あるいはアンモニウム塩基を有するビニル系モノマーが最も好ましい。

【0043】例えば、アクリル酸、メタクリル酸及びそれらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩等）等のカルボキシル基又はその塩を含有するモノマー；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のヒドロキシ基含有モノマー、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-メチロールメタクリルアミド、*N*-メトキシメチルアクリルアミド、*N*-メトキシメチルメタクリルアミド、*N*、*N*-ジメチロールアクリルアミド、*N*-フェニルアクリルアミド等のアミド基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ基含有モノマー等があげられる。

【0044】そのほかの親水性基を有するモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸及びそれらの塩等のスルホン酸基又はその塩を含有するモノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸及びそれらの塩等のカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン

酸等の酸無水物基を有するモノマーがあげられる。

【0045】これらは他のモノマーと併用することができる。他のモノマーとしては、例えば、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、塩化ビニル等が挙げられ、これらの中から1種類または2種類以上を用いて共重合することができる。親水性基を有するモノマーとそれ以外のモノマーとの比率はモル比で30/70~100/0の範囲が好ましい。親水性基を有するビニル系モノマーの比率が30モル%未満では塗布層の透明性を高める効果が十分に発揮されない。

【0046】上記グラフトポリエステルの幹ポリマーであるポリエステルのジカルボン成分としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸が使用できる。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸などをあげることが出来る。これらの芳香族ジカルボン酸は全ジカルボン酸成分の40モル%以上であることが好ましく、40モル%未満ではグラフトポリエステルの機械的強度や耐水性が低下する。脂肪族および脂環族のジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、1，3-シクロペンタンジカルボン酸、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸などがあげられる。グリコール成分としては、炭素数2-8個の脂肪族グリコールが主として用いられ、具体的にはエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1，6-ヘキサンジオール、1，2-シクロヘキサジメタノール、1，3-シクロヘキサジメタノール、1，4-シクロヘキサジメタノール、*p*-キシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどである。またポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルも使用可能である。さらに

-オキシエトキシ安息香酸の様なオキシカルボン酸成分を共重合させてもかまわない。また、少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合などを含有するジカルボン酸および/またはグリコール成分を共重合させてもかまわない。

【0047】親水性基を有するビニル系モノマーをポリエステルにグラフトさせる方法としては公知のグラフト重合法を用いることが出来る。その代表例として以下の方法があげられる。

【0048】例えば、光、熱、放射線等によって幹ポリマーであるポリエステルにラジカルを発生させてからビニル系モノマーをグラフト重合させるラジカル重合法、或いはAICl₃、TiCl₄等の触媒を用いてカチオンを発生させてからビニル系モノマーをグラフト重合さ

せるカチオン重合法、或いは金属Na、金属Li等を用いてアニオンを発生させてからビニル系モノマーをグラフト重合させるアニオン重合法等がある。

【0049】また、あらかじめ幹ポリマーであるポリエステルに重合性不飽和二重結合を導入しこれにビニル系モノマーを反応させる方法もあげられる。これに用いられる重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、2,5-ノルボルネンジカルボン酸およびその無水物、テトラヒドロ無水フタル酸等をあげることができる。このうち最も好ましいものはフマル酸、マレイン酸、及び2,5-ノルボルネンジカルボン酸である。

【0050】さらに、側鎖に官能基を有する幹ポリマーのポリエステルと、末端に前記の官能基と反応する基を有する枝ポリマーを反応させる方法があげられる。例えば、側鎖に-OH基、-SH基、-NH₂基、-COOH基、-CONH₂基等の活性水素を有するポリエステルと、片末端が-N=C=O基、-C≡C-O基、エポキシ基、グリシジル基、エチレンスルフィド基等の水素受容基を有するビニル系重合体とを反応させる方法、この逆の組み合わせで反応させる方法があげられる。

【0051】本発明において、幹ポリマーであるポリエステルとグラフトされるビニル系モノマーの重量比は、好ましくは40/60~95/5、より好ましくは55/45~93/7、特に好ましくは60/40~90/10の範囲である。ポリエステルの重量比が40%未満であると、ビニル系モノマーが完全に反応しないまま残るため従来のポリエステルの持つ耐熱性、加工性等の特性が損なわれる場合がある。逆にポリエステルの重量比が95%を越えるときは、本発明の目的である導電性、透明性の向上効果が充分に発揮されない場合がある。

【0052】さらに、導電層の表面硬度を向上させるために、上記親水性基含有ポリエステルやグラフトポリエステルの重合成分として、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの多カルボキシ基含有モノマーを5モル%以下の割合で用いることも可能である。5モル%を越える場合には、得られるポリマーが熱的に不安定となり、ゲル化しやすく、本発明の導電層の成分として好ましくない。

【0053】後述するように、熱可塑性高分子を自己架橋させる場合には、当該熱可塑性高分子に架橋性反応基を導入するが、架橋性反応基としては、例えば、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、イソシアネート基、オキサゾリン基、シラノール基、酸クロリド基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、メルカプト基等が挙げられる。これらの架橋性反応基の導入は、架橋性反応基を有する重合成分を重合させる方法が採用され得る。例えば、熱可塑性高分子が上記の親水性基含有ポリエステル

の場合、ポリエステルのジカルボン酸成分および/またはジオール成分として架橋性反応基を有するモノマーを使用し、熱可塑性高分子が上記のグラフトポリエステルの場合、ポリエステルのジカルボン酸成分および/またはジオール成分として架橋性反応基を有するモノマーを使用するか、あるいはビニル系モノマーとして架橋性反応基を有するモノマーを使用する。

【0054】上記熱可塑性高分子の含有量は、特に限定しないが、得られる導電層の導電性および機械的特性から、スルホン化ポリアニリン等の導電性高分子100重量部に対して50~2000重量部が好ましく、さらに好ましくは100~1500重量部、最も好ましくは200~1000重量部である。

【0055】本発明の高制電性積層体は、導電層の耐水性を向上させて、水に浸漬した後の制電性の低下を抑えるため、導電層は3次元の架橋により硬化していることが必要である。架橋方法としては、架橋剤を用いる方法、導電性高分子および/または熱可塑性高分子に架橋性反応基を導入して自己架橋させる方法、過度の加熱や放射線照射により導電性高分子および/または熱可塑性高分子を架橋させる方法等が挙げられる。

【0056】本発明で使用される架橋剤としては、自身が分子間で架橋反応して三次元網状構造を形成するか、または活性水素を有する有機化合物、無機化合物、高分子化合物（上記の導電性高分子や熱可塑性高分子であってもよい。）と反応して架橋結合を形成することが可能な反応性基（例えば、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、イソシアネート基、オキサゾリン基、シラノール基、酸クロリド基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、メルカプト基等）を分子内に2個以上有する化合物、または水等の溶媒中において通常の条件下では保護されて反応しないが、加熱、pH調整などの処理により、イソシアネート基などの上記反応性基に再生する基を分子内に2個以上有する化合物である。このような化合物としては、多官能ビニル化合物、多官能アクリル化合物、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、多官能オキサゾリン化合物、多官能カルボン酸化合物、多官能アミン化合物、多官能ヒドロキシ化合物、多官能メルカプト化合物等が挙げられる。

【0057】多官能エポキシ化合物としては、ビスフェノールAを出発原料としたビスフェノールA系エポキシ樹脂、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールS-

ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸グリシジルエステル、*o*-フタル酸グリシジルエステル、ジブロモネオベンチルグリコールジグリシジルエーテル、等があげられる。

【0058】上記多官能エポキシ化合物は、共存する導電性高分子および／または熱可塑性高分子と反応する以外に、他の活性水素を有する化合物を添加して反応させることも可能である。そのような化合物としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ポリオキシプロピレンポリアミン、トリエチレングリコールジアミン、テトラエチレングリコールジアミンなどの脂肪族ポリアミン、キシリレンジアミン、スピロアセタールジアミン、イソホロンジアミン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタンなどの環状ポリアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホンなどの芳香族ポリアミン、ポリアミンとジカルボン酸との縮合により合成される分子内に活性アミノ基を多数有するポリアミノアミド、アミンアダクト硬化剤、マンニヒ型硬化剤等の変性アミンなどがあげられる。

【0059】多官能イソシアネート化合物としては、例えば、熱反応型水溶性ウレタン樹脂であるエラストロン(商品名、第一工業製薬(株))などがあげられる。これは、末端イソシアネート基がブロック剤により保護されて、水中においても安定に取り扱えるように工夫した反応性ウレタン樹脂である。エラストロンのブロック剤にはカルバモイルスルホネート基(-NHCO₂SO₃⁻)なる強力な親水性基を有する化合物が使用されている。エラストロンは一定の熱処理されると、ブロック剤が解離し、活性イソシアネート基が再生される特徴を有する。具体的には、100℃以下で予備乾燥し、120-170℃の数分の熱処理により、エラストロンはそれ自身単独で再生したイソシアネート基により、分子間で自己架橋反応して3次元の網目構造をもったポリウレタン被膜を形成する。また他の活性水素含有化合物と混合して熱処理を行うと、それらの化合物を架橋により改質することができる。例えばポリビニルアルコールと混合して熱処理を行うと耐水化させることができる。

【0060】多官能ビニル化合物としては、例えば、ポリブタジエン、イソプレン等が挙げられる。

【0061】多官能アクリル化合物としては、例えば、アロニックス(商品名 東亜合成(株)製)が挙げられ、具体的には、ビスフェノールF EO変性(4モル)ジアクリレート(M-208)、ビスフェノールA EO変性(4モル)ジアクリレート(M-210)、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート(M-21

5)、トリプロピレングリコールジアクリレート(M-220)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(nは約7、PPG#400、M-225)、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート(M-233)、ポリエチレングリコールジアクリレート(nは約4、PPG#200、M-240)、ポリエチレングリコールジアクリレート(nは約9、PPG#400、M-245)、ポリエチレングリコールジアクリレート(nは約13~14、PPG#600、M-260)、ポリプロピレングリコールジアクリレート(nは約12、M-270)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(M-305)、トリメチロールプロパントリアクリレート(M-309)、トリメチロールプロパンPO変性(3モル)トリアクリレート(M-310)、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート(M-315)、トリメチロールプロパンPO変性(6モル)トリアクリレート(M-320)、トリメチロールプロパンEO変性(3モル)トリアクリレート(M-350)、トリメチロールプロパンEO変性(6モル)トリアクリレート(M-360)、ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート(M-400)、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(M-408)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(M-450)、ウレタンアクリレート(M-1100)、ポリエステルアクリレート(M-7000シリーズ、M-8000シリーズ、M-7100、M-8060)が挙げられる。

【0062】多官能オキサソリン化合物としては、例えば、エポクロス(商品名、日本触媒(株)製)等が挙げられる。

【0063】多官能カルボン酸化合物としては、例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、トリメシン酸等が挙げられる。

【0064】多官能アミン化合物としては、例えば、バーサミン、バーサミド(商品名、ヘンケルジャパン(株)製)のようなポリアミンまたはポリアミドアミン化合物、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等が挙げられる。

【0065】多官能ヒドロキシ化合物としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリカーボネートジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

【0066】多官能メルカプト化合物としては、例えば、トリビニルシクロヘキサン変性トリメチレンジオール等が挙げられる。

【0067】上記に述べた架橋剤は、導電層形成時に使用する溶剤に溶け、安定ならば如何なるものも使用可能である。中でも多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、特に水に可溶で安定な水系多官能イソシ

アネート化合物が好ましい。

【0068】また、上記の多官能反応性基含有化合物中に、モノビニル化合物、モノアクリル化合物、モノエポキシ化合物、モノイソシアネート化合物、モノオキサゾリン化合物、モノカルボン酸化合物、モノアミン化合物、モノヒドロキシ化合物、モノメルカプト化合物等を含んでもよい。

【0069】導電性高分子および／または熱可塑性高分子を自己架橋させる場合、これらの高分子は架橋性反応基を有することが必要であり、このような架橋性反応基としては、例えば、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、イソシアネート基、オキサゾリン基、シラノール基、酸クロリド基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、メルカプト基等が挙げられる。

【0070】本発明の積層体を電子部品用容器（特にトレイ）に成形して使用する場合には、水洗を繰り返しながらトレイを再使用するが、架橋硬化することにより、水洗による制電性の低下を防止できるだけでなく、水洗後トレイに付着する水の振り切り性が良くなるという効果がある。また、架橋硬化により導電層は水洗直後の吸水量が少なく膨潤していないため、乾燥時間を短縮できる。ゴミの付着が少なく、水洗時の傷つきが少ないといった効果もある。

【0071】しかし、架橋硬化が強すぎると、加工等で高制電性積層体を伸張した場合、導電層が伸びに追従できず、伸張部分での制電性の低下が起こるため、150%伸張した時に表面抵抗値が10倍より大きくならないように、架橋硬化させる必要がある。

【0072】なお、導電層中にポリエチレングリコールが含有されていると、延展性が良好となり好ましい。ポリエチレングリコールは単独で導電層組成物中に配合してもよいし、あるいは上記親水性基含有ポリエステルやグラフトポリエステル中のポリエステルの共重成分としてもよいし、上記グラフトポリエステルの枝ポリマーに導入してもよい。また、他の熱可塑性樹脂に組み込まれてもよい。

【0073】本発明においては、基材上への導電層の形成方法は、特に限定されないが、例えば、導電性高分子、熱可塑性高分子、必要に応じて架橋剤等を含有する導電層用組成物を溶融体とし、それを適当なダイから押し出す、溶融押し出し法や、あるいは水または適当な有機溶媒に上記組成物を分散または溶解して塗布液を調製し、これを基材に塗布する、コーティング法があるが、塗布層の厚みを、薄くかつコントロールでき、得られる積層体の透明性が良好となる点からも、後者が好ましい。

【0074】上記組成物はさらに界面活性剤を含有する。これにより、特にコーティング法による導電層形成時、塗布時のハジキ、むらなどを防止して塗れ性を向上でき、導電層の欠損部分を殆ど無くすることができる。

【0075】本発明で利用できる界面活性剤としては、イオン系、非イオン系を問わず、いかなるものでも使用可能であり、例えば、フルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルベンゼンスルホン酸、パーフルオロアルキル4級アンモニウム、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノールなどフッ素系界面活性剤；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤が好適に使用できる。

【0076】導電性高分子が、ドーパントにより水溶性または水分散化されたポリアニリン（例えばスルホン化ポリアニリン）のような水溶性または水分散性導電性高分子の場合には、非イオン系界面活性剤の使用が好ましい。

【0077】本発明に用いられる界面活性剤の量は、スルホン化ポリアニリン等の導電性高分子100重量部に対して、0.001重量部以上10重量部以下が好ましい。界面活性剤量が10重量部を越えると、高制電性積層体を重ねたりロール状物として導電層が基材裏面と接触した際に、界面活性剤が基材裏面に移ってしまい、ラミ、蒸着、印刷等の2次加工時で問題を生じやすい。0.001重量部未満であると、導電層の欠損部分が発生してしまう恐れがある。

【0078】得られる積層体の滑り性を向上させるために、上記の導電層用組成物は、さらに脂肪酸金属塩や不活性粒子を含有してもよい。

【0079】本発明で利用できる脂肪酸金属塩としては、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム、メリシン酸ナトリウム、ヘルタコサン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、バルミチン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩が好ましいが、中でもナトリウム塩が特に好ましい。

【0080】本発明で利用できる不活性粒子としては、酸化チタン(TiO_2)、酸化珪素(SiO_2)、カオリン、炭酸カルシウム(CaCO_3)、アルミナ(Al_2O_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、酸化亜鉛(ZnO)、タルク、マイカ、複合粒子などの無機粒子；ポリスチレン、ポリアクリレート、またはそれらの架橋体で構成される有機粒子などが挙げられる。これらの粒子の平均一次粒子径は0.2ミクロン以下が塗布層の透明性の点から好ましい。また添加量は導電層組成物中1000ppm以下が透明性の点から好ましい。

【0081】また、導電層の導電性のさらなる向上を目的として、 SnO_2 （酸化スズ）、 ZnO （酸化亜鉛）の粉末、またはそれらを被覆した TiO_2 、 BaSO_4 などの無機粒子あるいは有機粒子；カーボンブラック、黒鉛、カーボン繊維などのカーボン系導電性フィラー；

ポリアニリン、スルホン化ポリアニリン、ポリピロー
ル、溶解性ポリピロー、ポリチオフェン等の導電性高
分子を塗布あるいは積層した無機または有機粒子を添加
することも可能である。透明性の点から、それらの粒子
の平均一次粒子径は0.2ミクロン以下が好ましい。上
記添加剤の含有量は、スルホン化ポリアニリン等の導電
性高分子100重量部に対して、4000重量部以下の
割合であることが好ましい。4000重量部を越える場
合には、塗布液の粘度アップにより塗布ムラの原因とな
るおそれがあるのみならず、透明性の点からも好ましく
ない。

【0082】基材への塗布量は乾燥重量で0.01～
6.0g/m²が好ましい。塗布量が0.01g/m²
未満では、所望の導電性が得られない恐れがある。また
6.0g/m²を超えるとブロッキング性が悪くなる恐
れがある。

【0083】基材、特に熱可塑性樹脂シートやフィルム
表面に導電層を形成する方法としては、グラビアロール
コーティング法、リバースロールコーティング法、ナイ
フコート法、ディップコート法、スピンコート法、噴霧
法などがあるが、導電性組成物に適したコート法は特に
制限はない。シートやフィルムへの塗布を製膜工程内で
同時に行うインラインコート法と、製膜ロール製造後独
立して行うオフラインコート法があるが、用途に応じて
好ましい方法を選ぶことが可能で、特に制限はない。

【0084】本発明で用いる導電性高分子、なかでもス
ルホン化ポリアニリンは250℃以上の高温では不安定
であるが、200℃で約3分間の熱処理でも熱安定性が
良好であるので、共存する熱可塑性高分子及び添加剤の
種類にもよるが、通常短時間の200℃加熱ならば導電
性に悪影響を与えず、透明性及び良好な帯電防止性を維
持しつつ、強い表面強度を与えることができ好ましい。

【0085】導電性組成物を含有する塗布液を基材に塗
布する前に、基材が有機性基材の場合、コロナ処理、窒
素雰囲気下でのコロナ処理、紫外線照射処理を施した
り、アンダーコート層を設けてもよく、これにより、塗
布液の塗布性が良くなり、また基材との密着性が改善さ
れる。

【0086】また導電層形成後、当該導電層にコロナ処
理や紫外線照射処理を施すことにより、導電層表面の塗
れ性や印刷性を向上させることができ、当該導電層上に
さらに層形成したり印刷する際に良好に行うことができ
る。

【0087】さらに、導電性を損なわない程度に、導電
層上に薄い保護層を形成してもよい。

【0088】本発明の高制電性積層体の表面抵抗は非常
に低く、導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗
(R_S)が10¹¹Ω/□以下、好ましくは10¹⁰Ω/
□以下、より好ましくは10⁹Ω/□以下であり、低湿
度下においても優れた帯電防止性を有する。また帯電減

衰時間が好ましくは2.0秒以下、より好ましくは0.
5秒以下である。ここで、表面抵抗値とは、導電層表面
の電気の流れに難さを示すものであり、帯電減衰時間と
は、一旦帯電した電荷の逃げやすさを示すものである。
いずれも帯電防止性の目安である。

【0089】また、本発明の高制電性積層体は耐水性に
も優れており、本発明の高制電性積層体を40℃純水中
に1時間浸漬した後の導電層の25℃、相対湿度15%
での表面抵抗(R_{S1})とR_Sとの比(R_{S1}/R_S
)が10以下、好ましくは8以下、より好ましくは5
以下であり、水に浸漬しても帯電防止性が低下すること
がほとんど無いので、水洗による繰り返し使用、水に濡
れる恐れがある場合での使用が可能となる。

【0090】さらに成形性にも優れており、本発明の高
制電性積層体を150%伸張した後の導電層の25℃、
相対湿度15%での表面抵抗(R_{S1})とR_Sとの比
(R_{S1}/R_S)が好ましくは10以下、より好まし
くは8以下、特に好ましくは5以下であり、成形時の伸
びによっても帯電防止性の低下がほとんどない。

【0091】導電層のR_Sが10¹¹Ω/□以下、R_S
/R_{S1}が10以下、かつR_{S1}/R_Sが10以下
である高制電性積層体を製造するには、導電層組成物と
して、導電性高分子、熱可塑性高分子および界面活性剤
を含む上述の組成物を用いて塗布層を形成し、この塗布
層を硬化させる方法等が採用される。

【0092】さらに耐熱性にも優れており、本発明の高
制電性積層体を250℃で1分間加熱した後の導電層の
25℃、相対湿度15%での表面抵抗(R_S)とR_S
との比(R_S/R_S)が好ましくは5.0以下、
より好ましくは3.0以下であり、成形時の熱によっても
帯電防止性の低下がほとんどない。

【0093】さらにまた、本発明の高制電性積層体は、
ヘイズが好ましくは5.0以下、より好ましくは3.0
以下であり、透明性に優れている。

【0094】本発明の高制電性積層体の可視光線透過率
はJIS7105の測定で75%以上、さらには80%
以上、最適には85%以上であることが好ましい。可視
光線透過率を75%以上にすることにより、高制電性積
層体を包装材料として用いた場合に、内容物の目視によ
る確認、テレビカメラによる自動監視、内容物に貼られ
たバーコードの処理、などが容易に行える。

【0095】本発明の高制電性積層体の導電層の可視光
線透過率は75%以上、さらには80%以上、最適には
85%以上であることが好ましい。このような高い可視
光線透過率の導電層を用いることにより、可視光線透過
率が多少低かったり、半透明な基材でも用いることがで
き、用いる基材の種類が増える。さらに、上記のように
光学的に内容物を監視する場合の誤動作を防ぐため、表
面マット処理等を行う場合があるが、この場合でもマッ
ト化による可視光線透過率の低下をカバーすることがで

きる。

【0096】導電層の可視光線透過率(X)は高制電性積層体の可視光線透過率(Z)、基材の可視光線透過率(Y)を測定することで、 $Z=XY$ の関係式から概算することができる。基材の可視光線透過率は、高制電性積層体の導電層を溶剤等で膨潤させ、こすり落とす等して剥がして測定することができる。また、マット化された場合には、被測定物とほぼ同等の屈折率を持ちかつ被測定物を犯さない適当な溶剤を表面に塗布することにより測定することができる。

【0097】本発明の高制電性積層体は、導電層の欠損率が好ましくは30%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である。ここで、本発明においては、導電層の欠損率とは、導電層の欠損部分の面積の、積層体表面(導電層側)全体の面積に対する割合をいう。導電層の欠損率が30%を超えると、その部分での導電性がないため、制電性を発揮できず、静電気の除去が十分に発揮できない。このような積層体を成形してトレイやキャリアテープ等とすると、内容物(電子部品等)が破壊されることがある。なお、高制電性積層体の導電層がメッシュ状等の一定のパターンで印刷されている場合には、パターン全体に対するパターンの欠損部分をいう。

【0098】導電層の欠損率を30%以下とするためには、例えば、導電性組成物の塗布液に、導電性高分子、熱可塑性樹脂、溶媒、基材等に種類に応じて選択される適正な界面活性剤を添加することにより達成できる。

【0099】通常、導電層をコーティング法により形成する場合、塗布液の極性が高いと、塗布直後に塗布液が基材上で凝集するはじきといわれる現象が起こり、そのまま乾燥させると導電層が形成されていない欠損部分が生じる。この現象はプラスチック基材の場合に特に著しく起こり、欠損部分が多いと実用に耐えるものではない。

【0100】このように、本発明の高制電性積層体は、低湿度下においても、また水に浸漬後や成形後においても帯電防止性に優れ、透明性、耐ブロッキング性に優れたものである。IC、LSI、シリコンウェハー、ハードディスク、液晶基板、電子部品等の電子材料の保管、移送、装着に際して、それらの電子材料を静電気等による破壊やゴミの付着等から保護するために使用されるキャリアテープ、容器(トレイ)、マガジンや、包装材料、ICカードの基材等に好適に使用される。

【0101】電子部品用トレイ、キャリアテープの場合、樹脂を成形した後、導電層をその上に形成してもよいが、熱可塑性フィルムを基材とした高制電性積層体をプレス成形(例えば250℃で1分間加熱)することが好ましい。本発明の高制電性積層体は、成形時の伸びや熱による帯電防止性の低下がほとんどなく、導電層の剥がれがないので、プレス成形しても所望のトレイ、キャ

リアテープが得られる。

【0102】電子部品用トレイに使用する場合には、本発明の高制電性積層体をプレス加工して、例えば、凹部(加工部)とその外周のフランジ部を有する形状に成形する。当該電子部品用トレイにおいては、フランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)が $10^{11}\Omega/\square$ 以下、好ましくは $10^{10}\Omega/\square$ 以下、より好ましくは $10^9\Omega/\square$ 以下であり、低湿度下においても優れた帯電防止性を有する。

10 【0103】また、当該トレイを40℃純水中に1時間浸漬した後のフランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)と RS_s との比(RS_s/RS_s)が10以下、好ましくは8以下、より好ましくは5以下であり、水に浸漬しても帯電防止性が低下することがほとんど無く、水洗による繰り返し使用、水に濡れる恐れがある場合での使用が可能となる。

【0104】さらに、フランジ部の厚みを1とした場合の厚み0.7~0.5に相当する凹部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)と RS_s との比(RS_s/RS_s)が100以下、好ましくは80以下、より好ましくは50以下であり、プレス成形時の伸びや熱によっても凹部の帯電防止性の低下が少ない。

【0105】さらに、トレイの導電層の欠損率が30%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である。導電層の欠損部分の面積が30%を超えると、その部分での導電性がないため、制電性を発揮できず、静電気の除去が十分に発揮できない。このようなトレイではその内容物(電子部品等)が破壊される。ここで、本発明においては、トレイの導電層の欠損率とは、トレイのフランジ部と凹部の全体の導電層の欠損部分の面積の、トレイのフランジ部と凹部の表面(導電層側)全体の面積に対する割合をいう。

【0106】また、本発明の高制電性積層体を電子部品用キャリアテープ用に使用する場合には、本発明の高制電性積層体をプレス加工して、例えば、長手方向に沿って複数配置された、電子部品を収納するための複数の凹部(加工部)と、その外周のフランジ部を有する形状に成形する。当該電子部品用キャリアテープにおいては、フランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)が $10^{11}\Omega/\square$ 以下、好ましくは $10^{10}\Omega/\square$ 以下、より好ましくは $10^9\Omega/\square$ 以下であり、低湿度下においても優れた帯電防止性を有する。

【0107】また、当該キャリアテープを40℃純水中に1時間浸漬した後のフランジ部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)と RS_s との比(RS_s/RS_s)が10以下、好ましくは8以下、より好ましくは5以下であり、水に浸漬しても帯電防止性が低下することがほとんど無く、水洗による繰り返し使用、水に濡れる恐れがある場合での使用が可能となる。

【0108】さらに、フランジ部の厚みを1とした場合の厚み0.7~0.5に相当する凹部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗(RS_s)と RS_s との比(RS_s/RS_s)が100以下、好ましくは80以下、より好ましくは50以下であり、プレス成形時の伸びや熱によっても凹部の帯電防止性の低下が少ない。

【0109】さらに、キャリアテープの導電層の欠損率が30%以下、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である。導電層の欠損部分の面積が30%を超えると、その部分での導電性がないため、制電性を発揮できず、静電気の除去が十分に発揮できない。このようなキャリアテープではその内容物(電子部品等)が破壊される。ここで、本発明においては、キャリアテープの導電層の欠損率とは、キャリアテープのフランジ部と凹部の全体の導電層の欠損部分の面積の、キャリアテープのフランジ部と凹部の表面(導電層側)全体の面積に対する割合をいう。

【0110】さらに、本発明の高制電性積層体を包装材料、特に緩衝性包装材料に使用する場合には、例えば、図1に示すように、一対の伸縮性フィルム2が電子材料等の被包装物3を挟持した状態で、当該伸縮性フィルム2の対向する一対の端部が容器1内に固定された(図1では枠5に挟持されて固定されている)ような緩衝性包装部材に使用でき、伸縮性フィルム2として、本発明の高制電性積層体を使用することができる。

【0111】このように、本発明の高制電性積層体をキャリアテープ、トレイ、マガジンや、包装材料、ICカードの基材に使用した場合、低湿度下においても、また水に浸漬後や成形後においても帯電防止性に優れており、水洗による繰り返し使用ができ、成形後の凹部の帯電防止性の低下がほとんどない。

【0112】

【実施例】本発明を以下の実施例で述べるが、本発明が本実施例に限定されるものではない。また本発明に用いる評価法を以下に示す。

【0113】1. ヘイズ

JIS K7105に準じ、日本電色工業製ヘイズメーター1001DPを用いて測定した。

【0114】2. 表面抵抗値(RS_s 、 RS_s 、 RS_s)

高制電性積層体(またはトレイまたはキャリアテープ、これらの場合はフランジ部)の導電層について、タケダ理研社製表面抵抗測定器を用いて印加電圧500V、25℃、15%RHの条件下で測定した。また、トレイまたはキャリアテープにおいては、フランジ部の厚みを1とした場合の厚み0.7~0.5に相当する凹部の導電層の25℃、相対湿度15%での表面抵抗値(RS_s 、 RS_s)を求め、フランジ部の導電層の表面抵抗値(RS_s 、 RS_s)との比(RS_s/RS_s 、 RS_s/RS_s)を求めた。なお、トレイまたはキャリアテープにお

いては、フランジ部および凹部の厚みをデジタル厚み計で確認しながら、表面抵抗値を測定し、厚み、表面抵抗値共に5点の平均を取った。

【0115】3. 導電層の耐水性評価(表面抵抗変化率)

高制電性積層体(またはトレイまたはキャリアテープ)の40℃の純水中に1時間浸漬した後の導電層の表面抵抗値(RS_s 、 RS_s 、 RS_s)を25℃、15%RHの条件下で測定し、浸漬前の導電層の表面抵抗値(RS_s 、 RS_s 、 RS_s)との比(RS_s/RS_s 、 RS_s/RS_s 、 RS_s/RS_s)によりその耐水性評価を行った。

【0116】4. 伸張後の表面抵抗変化率

東洋精機(株)製2軸延伸装置を用い、窒素雰囲気下、予熱時間15秒、引張速度5m/minで高制電性積層体(92mm×92mm)を1軸方向に150%伸張した。この時の温度は、基材がI、II、III、IV、Vの場合にそれぞれ110℃、130℃、110℃、100℃、150℃とした。伸張した後の導電層の表面抵抗値(RS_s)を25℃、15%RHの条件下で求め、伸張前の導電層の表面抵抗値(RS_s)との比(RS_s/RS_s)を求めた。

【0117】5. 耐ブロッキング性

40℃、80%RHの雰囲気下で、高制電性積層体の導電層ともう1つの高制電性積層体の基材裏面(導電層非形成面)とを重ね、100g/cm²の荷重をかけ24時間放置した後、その2枚のサンプルの剥離時の状況を以下のように評価した。

剥離時、何ら抵抗のない場合 : ○

剥離時、若干抵抗がある場合 : △

剥離時、抵抗がかなり大きい場合 : ×

【0118】6. 導電層の欠損率

40cm×60cmの高制電性積層体の表面(導電層側)を目視で観察し、欠損部分を油性インクで塗った。この欠損部分の面積を画像解析装置(東洋紡績(株)製V10)を用いて測定し欠損率を算出した。トレイ、キャリアテープの場合、表面(導電層側)を目視で観察し、欠損部分を油性インクで塗った後、平面に切り開き、これについて上記と同様の方法により測定し算出した。

【0119】合成例1: スルホン化ポリアニリンの合成及びその水/アルコール溶液(Paq)の調製

2-アミノアノール-4-スルホン酸100mmolを23℃で4モル/リットルのアンモニア水溶液に攪はん溶解し、ペルオキソ二硫酸アンモニウム100mmolの水溶液を滴下した。滴下終了後23℃で10時間さらに攪はんした後、反応生成物を濾別洗浄、乾燥し、粉末状の重合体13gを得た。上記重合体3重量部を0.3モル/リットルの硫酸水溶液100重量部に室温で攪はん溶解しスルホン化ポリアニリンを得た。この時のス

ルホン化ポリアニリンのスルホン酸基の含有量は100%であった。上記スルホン化ポリアニリン2重量部を、水50重量部及びイソプロパノール50重量部に溶解し、水／アルコール溶液(Paq)を調製した。

【0120】合成例2：スルホン酸塩基含有共重合ポリエステル(A)の合成及びその水／アルコール分散液(Aaq)の調製

スルホン酸基含有共重合ポリエステルの方法を次の方法により合成、さらにその分散液を以下のごとく調製した。ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート48モル%、ジメチルイソフタレート48モル%及び5-スホイソフタル酸ナトリウム4モル%を使用し、グリコール成分としてエチレングリコール80モル%及びジエチレングリコール20モル%を用いて、常法によりエステル交換反応及び重縮合反応を行った。得られたスルホン酸塩基含有共重合ポリエステルのガラス転移温度は61℃であった。このスルホン酸塩基含有共重合ポリエステルの300部とn-ブチルセロソルブ150部とを加熱攪拌して、粘りような溶液とし、さらに攪拌しつつ水550部を徐々に加えて、固形分30重量%の均一な淡白色の水分散液を得た。この分散液をさらに水とイソプロパノールの等量混合液に加え、固形分が8重量%のスルホン酸塩基含有共重合ポリエステル水分散液を(Aaq)を調製した。

【0121】合成例3：グラフトポリエステル(B)の合成及びその水分散液(Baq)の調製

攪拌機、温度計及び部分還流式冷却器を備えたステンレススチール製オートクレーブに、ジメチルテレフタレート5モル、ジメチルイソフタレート4.5モル、エチレングリコール6.5モル、1,3-プロピレングリコール3.5モル、及びテトラ-n-ブチルチタネート0.002モルを仕込み、160～220℃まで4時間かけてエステル交換反応を行った。ついでフマル酸0.5モルを加え、200～220℃まで1時間かけて昇温し、反応系を徐々に減圧したのち、0.2mmHgの減圧化で1時間30分反応させ、ポリエステル(Bo)を得た。

【0122】次いで、攪拌機、温度計、還流装置と定量滴下装置を備えた反応器に上記のポリエステル(Bo)300部、メチルエチルケトン360部、イソプロピルアルコール120部を入れ、加熱、攪拌し還流状態で樹脂を溶解した。樹脂が完全に溶解した後、マレイン酸25部とアクリル酸エチル65部、オクチルメルカプタン1.5部の混合物、アゾビスイソブチロニトリル6部を、メチルエチルケトン90部、イソプロピルアルコール30部の混合液に溶解した溶液とを1.5時間かけてポリエステル溶液中にそれぞれ滴下し、さらに3時間反応させ、グラフト重合体(B)溶液を得た。このグラフト重合体溶液を室温まで冷却した後、トリエチルアミン59部を添加し中和した後イオン交換水800部を添

加し30分攪拌した。その後、加熱により溶媒中に残存する溶媒を留去し水分散体とし、この分散液をさらに水とイソプロパノールの等量混合液に加え、固形分が8重量%のアルコール／水分散体(Baq)を調製した。

【0123】合成例4：ポリビニルアルコール／水系ポリイソシアネート架橋剤混合水分散液(Caq)の調製
ポリビニルアルコール(ケン化率98%)の10%水溶液を調製し、そのポリビニルアルコール固形分100重量部に対して、第一工業製薬(株)品エラストロンBN69を10重量部混合し、ポリビニルアルコール／架橋剤混合水分散液(Caq)とし、以下の塗布液の調合に用いた。

【0124】合成例5：基材シートの作製

本実施例中に用いた基材シートは以下のごとくで、その製法を示した。

【基材シートI】PET(ポリエチレンテレフタレート)を290℃で熔融押し出しし、30℃の冷却ロールで冷却して、厚さ500μmの未延伸シートを得、これを基材シートIとした。可視光線透過率95%

【基材シートII】PEN(ポリエチレンナフタレート)を300℃で熔融押し出しし、30℃の冷却ロールで冷却して、厚さ500μmの未延伸シートを得、これを基材シートIIとした。可視光線透過率94%

【基材シートIII】ポリエチレンテレフタレートのエチレングリコール成分の30モル%をシクロヘキサンジメタノールに置換した共重合体を290℃で熔融押し出しし、30℃の冷却ロールで冷却して、厚さ500μmの未延伸シートを得、これを基材シートIIIとした。可視光線透過率95%

【基材シートIV】ポリエチレンテレフタレートのエチレングリコール成分の30モル%をネオペンチルグリコールに置換した共重合体を290℃で熔融押し出しし、30℃の冷却ロールで冷却して、厚さ500μmの未延伸シートを得、これを基材シートIVとした。可視光線透過率95%

【基材シートV】ポリカーボネートを290℃で熔融押し出しし、30℃の冷却ロールで冷却して、厚さ500μmの未延伸シートを得、これを基材シートVとした。可視光線透過率95%

【0125】実施例1-1～5

合成例1で得たスルホン化ポリアニリンの水／アルコール溶液(Paq)と合成例2で得たスルホン酸塩基含有共重合ポリエステルの水／アルコール分散液(Aaq)とを固形分比(重量比)が20/80となるように、また、ノニオン系界面活性剤エマルゲン810(花王製)を合成例1で得た溶液(Paq)中のスルホン化ポリアニリンとの重量比が8/100となるように、さらに、合成例4のポリビニルアルコール／水系ポリイソシアネート架橋剤混合水分散液(Caq)を合成例2で得た分散液(Aaq)との固形分比(重量比)が20/100

となるように、それぞれ混合し、本実施例の塗布液を調製した。基材シートI、II、III、IVおよびV上に上記塗布液を固形分濃度が 0.5 g/m^2 になるように塗布し、 70°C の熱風で乾燥した。これらのシートの評価結果を表1に示す。

【0126】実施例2-1～5

実施例1において、合成例2で得た分散液(Aaq)の代わりに、合成例3で得たグラフトポリエステルの水分散液(Baq)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製した。基材シートI、II、III、IVおよびV上に上記塗布液を固形分濃度が 0.5 g/m^2 になるように塗布し、 70°C の熱風で乾燥した。これらのシートの評価結果を表1に示す。

【0127】実施例3-1～5

実施例1において、合成例4で得た水分散液(Caq)の代わりに、グリセロールポリグリシジルエーテルを用い、グリセロールポリグリシジルエーテルを合成例2で得た分散液(Aaq)との固形分比(重量比)が2/100になるように添加したこと以外は、実施例1と同様にして塗布液を調製した。基材シートI、II、III、IVおよびV上に上記塗布液を固形分濃度が 0.5 g/m^2 になるように塗布し、 70°C の熱風で乾燥した。これらのシートの評価結果を表1に示す。

【0128】実施例4-1～5

合成例1で得たスルホン化ポリアニリン溶液(Paq)、合成例2で得たスルホン酸塩基含有共重合ポリエステル分散液(Aaq)およびスミマールM-30W(メチル化メラミン樹脂、住友化学工業製)を固形分比*

* (重量比)で10/85/5となるように配合し、これを混合溶媒(水/イソプロパノール=50/50(重量比))で固形分濃度2～5%の溶液とした。この溶液に対して、メガファックF-142D(フッ素界面活性剤、大日本インキ製)を0.08重量%添加し、塗布液を調製した。基材シートI、II、III、IVおよびV上に上記塗布液を固形分濃度が 0.3 g/m^2 になるように塗布し、 70°C の熱風で乾燥した。これらのシートの評価結果を表1に示す。

10 【0129】比較例1、2

実施例1、2において、合成例4で得た水分散液(Caq)を添加しなかったこと以外は、それぞれ実施例1、2と同様にして塗布液を調製し、実施例1、2と同様の方法によりシートを得た。

【0130】比較例3

実施例3において、グリセロールポリグリシジルエーテルを添加しなかったこと以外は、実施例3と同様にして塗布液を調製し、実施例1、2と同様の方法によりシートを得た。

20 【0131】比較例4

界面活性剤を配合しない以外は実施例1と同様の塗布液を使用し、基材シートIにコロナ放電処理を行った後にこの塗布液を塗布したこと以外は、実施例1と同様の方法によりシートを得た。塗布直後に塗布液のはじきが観察された。実施例および比較例の評価結果を表1、2に示す。

【0132】

【表1】

	基材	RS ₀	RS ₁	RS ₁ /RS ₀	RS ₂	RS ₂ /RS ₀	V.L.T.*	η _{sp} ^c	ブロッケン ^d	欠損率(%)
実施例1-1	I	3.7×10^8	9.3×10^8	2.5	9.6×10^8	2.6	88%	2.8	○	0
実施例1-2	II	2.6×10^8	4.2×10^8	1.6	5.7×10^8	2.2	87%	2.5	○	0
実施例1-3	III	4.5×10^8	1.1×10^9	2.5	1.5×10^9	3.4	87%	2	○	0
実施例1-4	IV	3.8×10^8	1.1×10^9	3	1×10^9	2.7	88%	2.3	○	0
実施例1-5	V	3.5×10^8	9.5×10^8	2.7	9.1×10^8	2.6	88%	2.2	○	0
実施例2-1	I	1×10^8	1.8×10^8	1.8	2.1×10^8	2.1	89%	2.8	○	0
実施例2-2	II	1.1×10^8	1.7×10^8	1.6	2.9×10^8	2.6	89%	2.9	○	0
実施例2-3	III	1×10^8	1.3×10^8	1.3	3.4×10^8	3.4	89%	3	○	0
実施例2-4	IV	1.2×10^8	1.4×10^8	1.2	3.8×10^8	3.2	89%	2.5	○	0
実施例2-5	V	1.2×10^8	1.3×10^8	1.1	3.6×10^8	3	90%	2.1	○	0

* V.L.T. : 積層体の可視光線透過率

【0133】

【表2】

	基材	RS ₀	RS ₁	RS ₁ /RS ₀	RS ₂	RS ₂ /RS ₀	V.L.T.*	~λ*	アレーション*	欠損率 (%)
実施例 3-1	I	7.2×10 ⁸	7.9×10 ⁸	1.1	2.9×10 ⁹	4	89%	2.5	○	0
実施例 3-2	II	6.3×10 ⁸	8.2×10 ⁸	1.3	2×10 ⁹	3.2	88%	2.3	○	0
実施例 3-3	III	7.6×10 ⁸	9.1×10 ⁸	1.2	2.1×10 ⁹	2.7	90%	2	○	0
実施例 3-4	IV	7.6×10 ⁸	7.6×10 ⁸	1	1.9×10 ⁹	2.5	88%	2.1	○	0
実施例 3-5	V	7.5×10 ⁸	9×10 ⁸	1.2	1.9×10 ⁹	2.5	90%	2.4	○	0
実施例 4-1	I	4.2×10 ⁸	5.5×10 ⁸	1.3	1×10 ⁹	2.4	88%	2.1	○	0
実施例 4-2	II	3×10 ⁸	4.5×10 ⁸	1.5	7.8×10 ⁸	2.6	88%	2.3	○	0
実施例 4-3	III	3.4×10 ⁸	4.1×10 ⁸	1.2	1×10 ⁹	3	89%	2.1	○	0
実施例 4-4	IV	2.9×10 ⁸	3.2×10 ⁸	1.1	6.1×10 ⁸	2.1	89%	2.1	○	0
実施例 4-5	V	2.8×10 ⁸	3.6×10 ⁸	1.3	6.2×10 ⁸	2.2	88%	2.2	○	0
比較例 1	I	2×10 ⁸	>10 ¹⁵	10000	4.4×10 ⁸	2.2	89%	2.2	△	0
比較例 2	I	7.8×10 ⁸	>10 ¹⁵	10000	2×10 ⁹	2.5	89%	1.9	×	0
比較例 3	I	8×10 ⁸	>10 ¹⁵	10000	2×10 ⁹	2.5	86%	1.8	△	0
比較例 4	I	2.3×10 ⁸	4.0×10 ⁸	1.7	6.9×10 ⁸	3	**	1.8	○	37

* V.L.T. : 積層体の可視光線透過率

** はじきの部分 95% 他の部分 82%

【0134】実施例5：トレイ

三和興業（株）真空成型機（PLAVAC）を用い、110℃、13秒の予備加熱、55℃、15秒の成形条件で、9cm×6cm、深さ4cmの凹部を3列×4行有し、フランジ部の幅が3cmのトレイを成形した。なお*

* 実施例1-1、1-3、2-1、3-1、4-1、4-3および4-5で得られたシートを使用した。評価結果を表3に示す。

【0135】

【表3】

基材	RS ₃	RS ₆	RS ₆ /RS ₃	凹部厚み比	RS ₄	RS ₄ /RS ₃	欠損率 (%)
実施例 1-1	6.00×10 ⁸	4.98×10 ⁹	8.3	0.64	9.60×10 ⁸	1.6	0
実施例 1-3	4.70×10 ⁸	2.44×10 ⁹	5.2	0.61	9.40×10 ⁸	2	0
実施例 2-1	3.20×10 ⁸	1.34×10 ⁹	4.2	0.58	3.84×10 ⁸	1.2	0
実施例 3-1	1.10×10 ⁸	6.27×10 ⁸	5.7	0.6	1.54×10 ⁹	1.4	0
実施例 4-1	5.80×10 ⁸	2.61×10 ⁹	4.5	0.55	6.96×10 ⁸	1.2	0
実施例 4-3	4.60×10 ⁸	2.58×10 ⁹	5.6	0.58	5.06×10 ⁸	1.1	0
実施例 4-5	5.40×10 ⁸	2.97×10 ⁹	5.5	0.58	9.18×10 ⁸	1.7	0

【0136】実施例6：キャリアテープ

トレイと同じ成形条件で、8mm×8mm、深さ5mmの凹部を1列有する、50×50cmのシートを作成し、凹部の1列を幅20mmにカットし、これをつなぎあわせてキャリアテープのモデルとした。なお実施例1※

※-1、1-3、2-1、3-1、4-1、4-3および4-5で得られたシートを使用した。評価結果を表4に示す。

【0137】

【表4】

基材	RS ₆	RS ₈	RS ₈ /RS ₆	凹部厚み比	RS ₇	RS ₇ /RS ₆	欠損率 (%)
実施例 1-1	5.20×10 ⁸	5.93×10 ⁹	11.4	0.52	6.76×10 ⁸	1.3	0
実施例 1-3	6.00×10 ⁸	3.95×10 ⁹	7.9	0.6	9.00×10 ⁸	1.8	0
実施例 2-1	3.40×10 ⁸	1.97×10 ⁹	5.8	0.55	3.74×10 ⁸	1.1	0
実施例 3-1	1.10×10 ⁸	9.13×10 ⁸	8.3	0.52	1.32×10 ⁹	1.2	0
実施例 4-1	5.50×10 ⁸	3.74×10 ⁹	6.8	0.55	6.05×10 ⁸	1.1	0
実施例 4-3	4.80×10 ⁸	3.46×10 ⁹	7.2	0.52	7.20×10 ⁸	1.5	0
実施例 4-5	5.20×10 ⁸	4.63×10 ⁹	8.9	0.55	8.32×10 ⁸	1.6	0

【0138】実施例7：包装材

ポリエチレンとポリウレタンを多層押出し、さらにイン

フレーション製膜機で、ポリエチレン・ポリウレタン（各膜厚100ミクロン、80ミクロン）の2層フィル

ムを得、これを基材シートVIとした。実施例2の塗布液を基材シートVIのポリウレタン表面に塗布した。十分乾燥させた後、ポリエチレン層を剥離し、導電性ポリウレタンフィルムを得た。このフィルムの導電層の25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値は $2 \times 10^9 \Omega/\square$ であった。また、このフィルムを150%伸張した後の25℃、15%RHの条件下で表面抵抗値は $10^{10} \Omega/\square$ 以下であった。図1に示すように、このフィルム2をダンボール製枠5(25cm×30cm、開口部15cm×20cm)に両面テープで張りつけ、この2枚のフィルム2付き枠5間に回路基板3を挟み、これを段ボール製の箱1に、回路基板3がフィルム2により箱1内の空中に保持されるように入れた。

【0139】

*

＊【発明の効果】本発明の高制電性積層体においては、導電層は、導電性高分子、熱可塑性高分子および界面活性剤を含有し、かつ硬化した層であるため、帯電防止性はもちろんのこと、透明性、耐水性、耐ブロッキング性に優れ、導電層の欠損率が極めて低い。

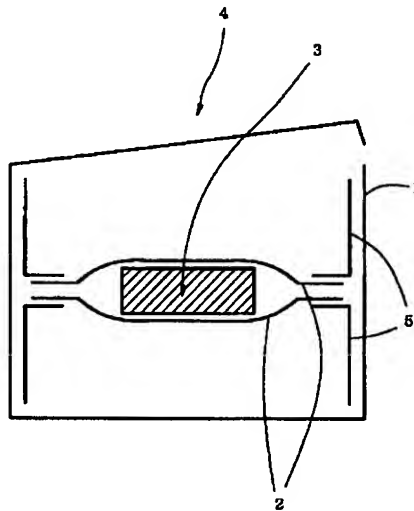
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の緩衝性包装材料の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 容器
- 2 高制電性積層体(伸縮性フィルム)
- 3 被包装物
- 4 ふた
- 5 枠

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 光弘
滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 北川 広信
大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡績株式会社内

KR 10-0484229

ABSTRACT

PURPOSE: A cover tape for a carrier tape is provided to be capable of manufacturing stable thermal adhesion paste composition at room temperature without deteriorating the delamination strength of the cover tape.

CONSTITUTION: A cover tape for a carrier tape is provide with the first thermal adhesive layer(1) formed at one surface of a support layer(3), the second conductive thermal adhesive layer(2) is formed on the upper portion of the first thermal adhesive layer, and a conductive coating layer(5) containing conducting polymers as active component, formed at the other surface of the support layer. Preferably, the first thermal adhesive layer contains ethylene vinylacetate based resin of 5-40 weight%, styrene based resin of 5-40 weight%, acryl based resin of 10-90 weight%, solvent of 10-30 weight%, antioxidant of 0.01-0.2 weight%, and crosslink agent of 0.1-2 weight%.

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl.⁷
H01L 21/68

(45) 공고일자 2005년04월20일
(11) 등록번호 10-0484229
(24) 등록일자 2005년04월11일

(21) 출원번호	10-2002-0013898	(65) 공개번호	10-2003-0074902
(22) 출원일자	2002년03월14일	(43) 공개일자	2003년09월22일

(73) 특허권자 서광석
경기도 성남시 분당구 수내동 54 파크타운 119-1001

(72) 발명자 서광석
경기도성남시분당구수내동파크타운119-1001

김종은
서울특별시강남구신사동554-3203

고정우
서울특별시강남구삼성2동해청아파트나동108호

김태영
서울특별시송파구가락동1-10현대빌라트1002호

이보현
서울특별시동대문구용두동신동아아파트104동809호

(74) 대리인 황이남

심사관 : 이윤직

(54) 캐리어 테이프용 커버테이프

요약

본 발명은 캐리어 테이프용 커버테이프에 관한 것으로서 보담 상세하게는 지지체 일면에 제 1 열점착층이 형성되고, 제 1 열점착층에 제 2 전도성 열점착층이 형성되고, 또다른 지지체 일면에는 전도성 고분자를 유효성분으로 함유하는 전도성 코팅액이 도포된 캐리어 테이프용 커버테이프에 관한 것이다.

본 발명의 캐리어 테이프용 커버테이프는 상온에서도 젤화가 없는 안정한 열점착제 조성물을 제조할 수 있으며 이를 이용하여 커버테이프 양면의 표면저항이 10^3 - 10^{12} 옴/면적 범위에서 조절이 가능하고 물, 에틸알콜, 이소프로필알콜 등의 용매에 저항성이 강하고 영구 대전방지가 가능하면서 전도성 입자의 발생을 억제할 수 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일실시예의 커버테이프 단면도이다.

도 2는 본 발명의 또다른 일 실시예의 커버테이프 단면도이다.

< 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명 >

1 : 제 1 열점착층 2 : 제 2 전도성 열점착층

3, 4 : 지지체 5 : 전도성 코팅층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 캐리어 테이프용 커버테이프에 관한 것으로서 보담 상세하게는 지지체 일면에 제 1 열점착층이 형성되고, 제 1 열점착층에 제 2 전도성 열점착층이 형성되고, 또다른 지지체 일면에는 전도성 고분자를 유효성분으로 함유하는 전도성 코팅액이 도포된 캐리어 테이프용 커버테이프에 관한 것이다.

일반적으로 반도체 직접회로(integrated circuit: IC) 칩(chip), 모듈(module) 또는 기타 정밀 전자 부품은 정전기 방지 처리가 되어있는 용기에 담아 운반해야 표면 정전기에 의한 피해를 줄일 수 있다.

이들 중 IC 칩 운반은 IC 쉬핑트레이(shipping tray)라고 불리는 트레이에 담아 운반하거나 또는 원형의 릴에 감아 운반할 수 있는 캐리어 테이프(carrier tape)에 담아 운반한다. 최근에는 IC 칩 제조기술, 운반용기 제조 기술 및 포장 운반 기술 등이 모두 발달하여 자동화라인에 사용이 적합하고 사용이 간편하며 부피가 적은 릴에 감겨 있는 캐리어테이프가 많이 사용되고 있다.

IC 칩 운반용 캐리어테이프는 칩이 담기는 홈을 가지고 있는 바디(body)와 열점착 시켜 뚜껍의 역할을 하게되는 커버테이프에 이루어져 있다. 일반적으로 IC 칩을 담은 캐리어테이프는 정전기 방지 성능을 가져야 한다.

캐리어테이프 바디는 전도성을 띠는 물질로 만들어지는데, 반도체 산업에서 가장 많이 사용되는 전도성 캐리어테이프는 주로 스티렌 계통의 고분자에 전도성 카본블랙을 혼합하여 제조한다. 구조는 주로 3층 구조를 많이 이용하는데, 중간층은 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합물 필름을 주로 사용하고 그 상하부에 스티렌계 고분자와 전도성 카본블랙의 혼합물을 얇게 공압출하여 약 0.3 밀리미터 두께의 필름으로 구성되어 있다 [참고문헌: 미합중국특허 US4478903]. 최근 스티렌계 고분자, 폴리에틸렌테레프탈레이트 고분자 또는 폴리카보네이트 등의 고분자를 표면에 전도성 처리하여 사용하기 도 하나 이들은 아직 본격적으로 사용되는 것은 아니다.

반면에 캐리어테이프용 커버테이프는 폴리에스터 또는 폴리프로필렌 고분자 필름 단독으로, 또는 이들 고분자 필름과 에틸렌계, 나이론계 또는 스티렌계 고분자 또는 이들의 혼합물로 이루어진 고분자를 적층하여 커버테이프용 원단필름을 만든 후 그위에 열점착제를 도포하여 제조한다. 이때 열점착제는 130℃를 기준으로 이보다 낮은 온도에서 사용되는 저온용 열점착형과 이 온도 이상의 온도에서 사용되는 고온용 열점착형으로 나뉜다.

열점착형 커버테이프는 용액코팅 또는 압출코팅 방법이 이용된다. 용액코팅 방법은 열점착제층에 사용될 열점착제를 일정 용매에 용해시켜 열점착제 코팅용액을 만든 후 이를 적당한 코팅방법에 의해 열점착제층을 형성하는 방법이고, 압출코팅 방법은 이들 성분을 고체 상태에서 압출코팅기에 투입되어 압출공정을 거쳐 열점착제층을 형성하는 방법이다. 이 두 방법은 서로 편리상 선택하면 되는데, 용액코팅 방법에 사용된 각 성분을 고체 상태에서 혼합하여 압출코팅해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

기존의 특허에 나오는 열점착제는 주로 폴리에틸렌 또는 에틸렌계 공중합물, 폴리스티렌 또는 스티렌계 공중합물이 주로 이용된다. 미합중국 특허 USP 5208103을 보면, 폴리에틸렌 또는 비닐아세테이트 함량이 10 몰중량부 미만인 에틸렌비닐 아세테이트와 스티렌 또는 스티렌계 공중합물로 이루어진 열점착제를 사용하였으며, 미합중국 특허 USP 6040047에서는 스티렌계 수지와 폴리에틸렌을 혼합하여 사용하였다.

이들 성분들은 용액코팅 방법으로 도포하기에는 부적절한 성분으로서, 예를 들어 폴리에틸렌 또는 비닐아세테이트가 10 몰중량부 미만인 에틸렌비닐아세테이트는 섭씨 60도 이상의 온도에서만 톨루엔 등의 용매에 용해되는 특징을 갖는 고분자 수지로서 이를 지지 필름에 도포하기 위해서는 코팅액이 항상 높은 온도로 유지되어야 하는데, 이때 코팅액의 온도를 일정 온도 이상 유지하기 위해서는 용액조를 가열해야 하고, 이는 다시 온도 상승에 따른 용매 휘발의 증가로 코팅 용액의 점도 유지가 매우 어려워 특수한 코팅 방법에 의해서만 도포될 수 있다는 단점이 있다. 따라서 간편한 코팅작업을 위하여 상온에서 용액상태로 존재할 수 있는 새로운 열점착제 조성물의 발명이 필요하다.

커버테이프는 열점착제층 반대면을 비롯하여 열점착제층도 정전기 방지처리가 되어 있어야 하는데, 기존 제품에서는 열점착제층에 전기전도성을 부여하지 않고 사용하거나 또는 수분 또는 알콜 등에 씻겨질 수 있는 성분으로 구성된 대전방지층을 갖고 있거나 열점착제층용 정전기 방지는 주로 도포된 산화티타늄(TiO_2) 또는 산화주석(SnO_2) 등의 전도성 입자를 혼합하여 사용한다[참고문헌: 미합중국 특허 USP5208103].

그러나 수분 또는 알콜 등의 용매에 씻길 수 있는 성분을 사용할 경우 이들 대전방지층은 사용 도중 수분 또는 알콜 등에 의해 쉽게 제거되는 단점이 있고, 전도성 입자를 사용할 경우에는 커버테이프 박리시 또는 기타 사용 도중에 이들 입자들이 떨어져 나와 IC 칩 또는 칩이 사용되는 회로 주위를 오염시켜 제품의 손상을 가할 수 있다는 단점이 있거나 또는 투명 도전성 입자가 고가이므로 경제적인 커버테이프의 제조가 어렵다는 단점이 있다.

일본 특허 JPA2001101301819를 보면 전도성 고분자를 이용하여 대전방지성 커버테이프를 제조할 수 있다고 하였다. 이 기술은 베이스 필름을 산화제와 도판트를 먼저 접촉시킨 후 이 위에 다시 전도성 고분자 모노머를 접촉시켜 표면중합시킨 2단계 표면중합법을 이용하였다고 하였다. 또한 최하위층인 대전방지층도 동일 기술을 이용하여 도전층을 형성하였다고 하였다.

그러나 이 기술은 도전층을 형성함에 있어 2단계 표면중합법이 이용되어 제조상 번거롭고, 특히 전도성 고분자층이 최하위층에 있으면 캐리어테이프 바디재료인 폴리스티렌계 고분자와 커버테이프의 열점착 성능이 열악하여 실제로 열점착 온도가 200℃ 정도의 높은 온도에서만 열점착성을 보이고 그 이하의 온도에서는 열점착성이 안되는 단점이 있다. 전도성 고분자를 이용하여 대전방지성 열점착 조성물을 만들 때는 전도성 고분자 자체로는 바디재료와의 열점착성이 나쁘므로 전도성 고분자와 열점착제 성분과의 혼합물을 제조해야 한다.

또한 전도성 고분자를 사용한 발명에 관한 또 다른 일본 특허 JPA2000- 280411을 보면 전도성 고분자를 사용하기는 하였으나 점착성을 나타 낼 수 있게 동시에 배합한 것이 아니며 지지층위에 대전방지 층을 형성하고 다시 그위에 열점착층을 형성하는 것으로 필름의 근본적 적층 구조가 달라 대전방지나 열점착의 메카니즘이 다른 열점착 필름과 다른데, 이때 열점착층의 두께에 따라 대전방지 성능이 바뀔수 있는 구조를 가지고 있어 두께 조절이 용이하지 않은 단점을 가지고 있다. 본 특허 발명자가 기 제출한 특허 (대한민국 특허 1999-19082, 제목: 대전방지막 및 그 제조방법)를 보면 대전방지 층을 형성한 후에 다시 보호막을 입히는 등의 방법이 사용될 수 있으나 각 층의 두께가 일정한도 이상이나 이하로 조절하기 힘든 단점을 가지고 있다. 이는 전도성 고분자층을 미리 형성하고 그위에 다시 열점착 층을 형성하여 대전방지성을 부여하는 방법을 사용했기 때문인데 이를 개선하기 위해서는 전도성 고분자 성분과 열점착 성분을 동시에 가지는 층을 형성하여야 한다.

따라서 140-190℃ 정도의 온도에서 박리강도가 15-90 그램중을 가지면서 2단계 표면중합법이 아니며 전도성 고분자와 열점착 조성물이 혼합되어 있어 전기 전도도와 열점착 성능을 자유롭게 조절 할 수 있는 코팅법을 이용한 경제적이면서 영구 대전방지가 가능한 대전방지성 열점착제층을 갖는 실용적인 커버테이프의 개발이 필요하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해 제안된 것으로서, 본 발명은 종래 커버테이프의 박리강도 등의 특성은 변화시키지 않으면서 고온의 어려운 작업을 요하지 않는 열점착제 조성물을 제조하고, 이를 이용하여 폴리에스터 또는 폴리에스터 적층필름위에 제 1 열점착층을 형성하고 그 위에 정전기 방지 성능을 가지는 제 2 전도성 열점착층 조성물을 도포하는 방법에 의한 캐리어테이프용 커버테이프를 제공을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

이하 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명의 캐리어 테이프용 커버테이프는 도 1과 도 2에 도시된 바와 같이 지지체 일면(3)(4)에 제 1 열점착층(1)을 먼저 도포하고 제 1 열점착층 표면에 다시 전도성 고분자를 포함하는 대전방지성 제 2 열점착층(2)을 도포하고 또한 이들 열점착층이 형성된 지지체의 반대 표면에는 전도성 고분자를 유효성분으로 함유하는 전도성 코팅층(5)을 형성하여 정전기 방지성을 부여하는 캐리어 테이프용 커버테이프이다.

본 발명의 캐리어 테이프용 커버테이프에서 지지체(3)(4)는 폴리에스터 또는 폴리프로필렌을 필름으로 하여 단독으로 사용해도 되고, 폴리에스터 또는 폴리프로필렌 필름과 폴리에틸렌, 에틸렌아세테이트 공중합물, 나일론 등의 수지를 압출코팅하거나 또는 드라이 라미네이션하여 적층필름을 만들어 사용해도 된다.

열점착제층을 도포할 경우 도포방법에 상관없이 열점착제층이 지지필름의 표면에 강하게 접촉되어 있어야 하는데, 이를 구현하기 위해서는 열점착제층의 성분이 다를 수 있다. 따라서 본 발명에서는 적층필름에 열점착제층을 형성하는 방법을 먼저 언급하고, 폴리에스터 또는 폴리프로필렌 필름 자체를 지지 필름으로 하는 방법은 나중에 언급하기로 한다.

먼저, 적층필름을 지지체 필름으로 사용하는 경우, 제 1 열점착제층 조성물은 상온에서 겔화없이 안정해야 하므로 일반 비극성 용매에 용해성이 좋은 에틸렌비닐아세테이트 수지 5-40 중량%, 스티렌계 수지 혼합물 10-90 중량%, 그리고 아크릴계 수지 5-50 중량%를 혼합하여 용해한 후 그라비아, 콤팩, 키스바 등 일반 코팅기술을 이용하여 지지체 필름 표면에 도포한다.

에틸렌비닐아세테이트는 비닐아세테이트 함량이 높을수록 상온에서의 겔화가 적는데, 주로 이용되는 수지는 비닐아세테이트 함량이 40 몰중량% 이상인 에틸렌비닐아세테이트가 이용된다. 또한 말레인산으로 변성된 변성 에틸렌비닐아세테이트, 무수말레인산으로 변성된 변성 에틸렌비닐아세테이트, 알콜 성분 등으로 변성된 변성 에틸렌비닐아세테이트, 비닐아세테이트와 다른 수지가 공중합된 비닐아세테이트 공중합물 (예를 들어, 비닐아세테이트-염화비닐 등), 그리고 이들 수지가 이미 용액 상태로 되어 있는 각종 에틸렌비닐아세테이트, 또는 분산성을 높이기 위하여 왁스 성분이 0.01-0.1 중량부가 함유된 에틸렌비닐아세테이트를 사용해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

스티렌계 수지는 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔, 스티렌-부타디엔-스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 수지, 또는 이들로부터 변성된 변성 수지, 말레인산으로 변성된 스티렌계 수지, 무수말레인산으로 변성된 스

티렌계 수지, 알콜 등으로 변성된 스티렌계 수지, 그리고 에틸렌-부틸렌-스티렌 등의 성분으로 이루어진 스티렌계 수지용 왁스가 0.01-0.1 중량부 혼합되어 만들어진 각 종 스티렌계 수지 및 이들의 혼합물로 이루어진 열점착제 코팅 조성물 등이 이용될 수 있다.

아크릴계 수지는 아크릴기를 갖는 모든 고분자가 사용될 수 있는데, 특히 탄소수 1-4개의 알킬기로 이루어진 폴리아크릴레이트 수지, 폴리메틸아크릴, 폴리에틸아크릴, 폴리메틸에타크릴레이트, 폴리에틸에타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트 또는 이들로부터 변성된 변성 아크릴 수지가 사용될 수 있다.

본 발명의 제 1 열점착층을 제조하기 위한 용매는 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메톡시에탄올, N-메틸 피로리디논 등의 용매가 주로 사용되는데, 각각의 용매를 단독으로 사용하거나 또는 두 종류 이상의 용매를 5 : 95 ~ 95 : 5의 비로 혼합한 혼합용매를 사용해도 된다.

제 1 열점착제 조성물에 있어서 용매에 용해된 에틸렌비닐아세테이트 수지, 스티렌계 수지, 그리고 아크릴계 수지의 고형분 함량은 10-30 중량%가 적당하데, 10중량% 보다 낮으면 열점착액이 너무 묽어 일정 두께 이상의 열점착층 형성이 어렵고, 30 중량% 이상이면 용액의 점도가 너무 높아 코팅시 균일한 코팅면을 얻을 수 없다는 단점이 있다. 이들 수지를 용해시킬 때 일반적으로는 25-90℃ 정도의 온도에서 1-3 시간 정도 중탕하면 어려움 없이 열점착제 조성물을 제조할 수 있다.

이들 성분을 혼합하여 열점착 조성물을 만드는 방법은 이들 성분을 혼련기에서 일차로 혼합한 후 톨루엔 등의 용매에 용해시키는 방법, 또는 상기 언급한 용매에 이들 성분을 차례로 넣으면서 교반기를 이용하여 교반하면서 열점착 조성물을 만드는 방법, 또는 각 성분을 용액으로 만든 다음 이를 다시 적당비로 혼합하는 방법 등 모든 방법이 사용될 수 있는데, 각 성분을 혼련기에서 일차로 혼련한 후 일정량을 용매에 녹이는 방법이 가장 효과적이다.

제 1 열점착층 조성물은 가공시 온도가 높게 가해지는 과정을 거치지 않기 때문에 0.01-0.2 중량% 정도의 인, 황 성분을 포함하는 힌더드 페놀계 또는 알킬기가 치환된 힌더드 페놀계열의 산화방지제를 첨가하여 주고, 또한 높은 온도에서 점착력이 상승하는 것을 방지하기 위하여 가교제를 0.1-2 중량% 첨가하면 고분자 수지내의 미반응 가교 성분이 높은 온도에서 점착시 점착 부위가 균일하게 되고 용융되지 않도록 해 주는 효과를 나타내는데, 이때 사용되는 가교제는 벤조일퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 아세틸시클로헥실술폰일퍼옥사이드, 디터셔리부틸퍼옥사이드, 디터셔리부틸퍼벤조에이트, 큐모하이드로퍼옥사이드 등의 가교제가 사용될 수 있다.

상기 기술에 의해 만들어진 열점착제 조성물은 겔화가 최대한 억제되어 상온에서 용액상태로 존재할 수 있을 정도로 안정하다.

상기 기술에 의한 열점착 조성물은 폴리에스터 필름과 폴리에틸렌, 에틸렌비닐아세테이트, 나이론 등의 수지로 적층된 적층필름을 사용하는 방법에 적합한 열점착제 조성물로서, 이 조성물은 폴리에스터 또는 폴리프로필렌 필름 단독으로 구성되는 지지 필름에 사용하기에는 지지체 필름과 열점착제층과의 접착력이 충분치 못하다. 따라서 폴리에스터 또는 폴리프로필렌 필름을 단독으로 지지 필름으로 사용하는 경우에는 이 열점착제 조성물에 지지 필름과 접착력을 부여할 수 있는 접착성 수지를 일정량 혼합하여야 한다.

폴리에스터 또는 폴리프로필렌 등의 필름을 단독으로 지지 필름으로 사용할 경우 열점착층과의 접착력을 증진시키기 위해서는 고분자 필름 표면을 코로나 처리하거나, 아크릴기, 에스터기, 우레탄기, 스티렌기, 아미드기, 에폭시기, 카복실기, 또는 무수말레인산 등의 기능기를 갖는 일액형 또는 이액형 점착제를 상기 언급한 열점착제 조성물 전체 함량에 대하여 1-10 중량% 혼합하면 된다. 이때 1 중량% 미만이면 접착력 증진을 기대하기 어려우며, 10 중량% 이상의 경우에는 필요 이상으로 사용함으로써 열점착성을 오히려 저하시킬 수 있다.

이들 성분은 열점착 조성물에 혼합하여 사용하거나, 또는 이들 성분으로 이루어진 수지를 폴리에스터 또는 폴리프로필렌 필름 표면에 프라이머 처리한 후 상기 언급한 열점착 조성물을 도포해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

그러나 상기와 같이 폴리에스터 또는 폴리프로필렌 필름 단독으로 된 지지 필름을 사용할 경우 열점착성은 충분히 얻을 수 있으나 커버테이프 박리시 커버테이프가 찢어질 수 있다는 단점이 있으므로 주의해야 한다.

상기 언급한 제 1 열점착층 조성물 외에 대전방지성을 부여하기 위하여 대전방지 기능을 갖는 제 2 열점착제를 도포해야 한다. 이 제 2 열점착제는 전도성 고분자와 점착용 바인더를 사용하여 제조하는데, 전도성 고분자 0.1-10 중량%, 열점착성 바인더 5-40 중량%, 용매 40-85 중량%를 혼합하여 사용한다.

본 발명의 전도성 열점착층에서 가장 중요한 성분이 전도성을 부여하는 전도성 고분자인데, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 모든 전도성 고분자를 사용할 수 있다. 또한 변성 전도성 고분자도 사용할 수 있는데, 예를 들어, 술폰기로 치환된 폴리아닐린, 탄소수가 4-10인 알킬기가 치환된 폴리티오펜, 에틸렌디옥시기가 치환된 폴리티오펜 등이 이에 속한다.

전도성 고분자의 경우 모노머, 산화제 및 도펀트를 혼합한 용액을 도포한 후 가열하여 고분자 필름 또는 쉬트 표면에서 전도성 고분자를 직접 합성하여 도전막을 형성하거나 또는 이미 고분자 형태로 만들어진 전도성 고분자를 적당한 바인더와 용매를 혼합하여 도전성 코팅액을 만든 후 이를 고분자 표면에 도포한 후 건조하여 고분자 표면에 전도성 막을 형성해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

전도성 열점착층에 사용되는 바인더는 유기 바인더로는 카보닐기, 수산기, 에스터기, 아크릴기, 아세테이트기, 우레탄기, 카복실기, 카복실산, 스티렌기, 아미드기, 이미드기, 말레인산, 무수말레인산 등의 관능기가 있는 수지 또는 이들로부터 변성된 수지 중에 점착성분을 가지고 있는 것이 사용되며 바디의 재료에 따라 바인더를 선택하여 사용할 수 있다.

바인더 중에는 범용 고분자에 모두 점착력을 나타내는 것도 있으나 경우에 따라 국한된 고분자에만 점착력을 나타내는 경우가 있다. 상기 각 관능기가 있는 수지 단독, 또는 두 종류 이상 혼합하여 사용할 수도 있으며, 두 종류 이상의 성분으로 이

루어진 바인더를 사용할 수도 있다. 예를 들어, 에스터기가 함유된 아크릴계 바인더, 또는 에폭시기가 있는 아크릴계 바인더 등이 이에 속한다. 특히 유리전이온도가 대략 0℃ 이상의 바인더를 사용하는 것이 코팅된 전도층의 물리적 성질을 보장할 수 있어서 좋다.

앞서 제 1 열점착층에 가교제를 사용하여 균일한 점착을 유도한 것처럼 제 2 열점착 조성물에도 경화제를 사용할 수 있다. 경화제를 사용하면 용매에 대한 내성도 증가하고 높은 온도에서 점착의 균일성을 얻을 수 있는 두가지 장점이 있다. 대표적인 경화제로는 아크릴계 바인더 사용시 멜라민과 이소시아네이트 등이 있는데, 경화제의 함량은 경화정도 및 경화시간 등에 따라 다르기는 하지만 일반적으로 바인더 함량에 대하여 0.1-10%를 사용하는데, 경화제 함량이 0.1% 이하인 경우 경화효과가 미미하고 10% 이상 혼합하면 경화시간이 매우 빨라 작업성이 떨어지게 된다.

제 2 전도성 열점착층에 사용되는 용매는 클로로포름, 톨루엔, 에틸알콜, 증류수, 이소프로필알콜, 노말부탄올, 메탄올, 에틸아세테이트 중에서 선택된 1종류를 사용하거나 또는 상기 용매를 2 종류 이상 서로 5:95-95:5의 비로 혼합하여 사용할 수 있다. 이렇게 얻어진 제 2 전도성 열점착 조성물은 저항을 10^3 - 10^{12} 옴/면적까지 조절이 가능하면서 저항의 습도의 존성이 없고 시간이 지나도 영구적으로 저항이 유지되는 열점착층 형성이 가능하다.

커버테이프의 열점착층의 반대면인 지지체(도 1과 도 2의 5)도 대전방지 처리되어야 하는데, 이는 지지체로 사용하는 폴리에스터 필름 표면에 전도성 고분자로 이루어진 전도성 코팅액을 코팅하면 된다. 폴리에스터 필름 표면에 전도성 고분자를 이용한 코팅액을 도포하여 전도층을 형성하는 기술은 본 특허 출원자의 일부가 이미 출원한 바 있으므로(대한민국 특허출원 제 1999-43661호 및 제 2001-3034호), 본 특허에서는 기본적인 원리만 간략하게 언급하기로 한다.

전도성 또는 대전방지성 폴리에스터 필름의 제조는 전도성 고분자를 바인더와 혼합하여 이를 폴리에스터 표면에 도포한 후 40-150℃의 온도에서 건조하여 폴리에스터 표면에 전도층을 형성하여 제조한다. 이때 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등을 사용할 수 있으며 이들 전도성 고분자와 혼합할 바인더는 아크릴계, 우레탄계, 이미드계, 에폭시계 등 다양한 바인더를 사용할 수 있다.

이와 같이 전도성 고분자와 바인더의 혼합물을 이용하는 방법 이외에 폴리에스터 표면에서 직접 전도성 고분자 층을 형성하는 소위 계면중합법을 이용할 수도 있는데, 수용성 폴리티오펜의 경우 티오펜 모노머, 산화제 및 도판트 혼합물을 폴리에스터 표면에 도포한 후 40-150℃의 온도에서 가열하여 전도성 고분자 중합반응을 일으키면 폴리에스터 표면에서 전도성 고분자층을 형성할 수 있다.

상기 방법으로 만들어진 폴리에스터 표면의 전도층은 수분의존성이 없으며 대전방지성이 영구적으로 보존되는 대전방지층을 형성할 수 있다. 특히 표면저항의 조절이 용이한데, 바인더를 사용하는 경우와 계면중합법을 이용하는 경우 차이점은 있을 수 있어도 표면저항을 10^3 - 10^{12} 옴/면적 범위에서 자유롭게 조절할 수 있다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예가 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

<실시예 1-4>

본 실시예는 제 2 전도성 열점착층의 성분은 고정된 상태에서 제 1 열점착층 성분을 조절한 실험이다.

12 마이크론의 폴리에스터 필름에 28 마이크론 두께의 폴리에틸렌을 적층한 고분자 필름을 지지체로 하고 하기 표 1의 실시예에 명시되어 있는 제 1 열점착제층을 30 마이크론 두께로 형성한 후 다시 제 2 전도성 열점착제층을 1 마이크론 두께로 도포하여 표면저항이 10^6 옴/면적이 되도록 하였다. 한편 제 1 열점착제층 및 제 2 전도성 열점착제층이 형성되지 않은 지지체의 다른 일면에는 전도성 고분자인 폴리아닐린을 유효성분으로 함유하는 대전방지층을 공지된 방법을 이용하여 도포하였다.

제 2 전도성 열점착층 조성물은 아크릴계 바인더 30 중량%, 전도성 고분자인 폴리에틸렌디옥시티오펜 5 중량%, 에틸알콜 65 중량%을 혼합하여 만들었다.

지지체 표면에 제 1 열점착제 조성물, 제 2 전도성 열점착층 조성물을 공지의 방법으로 도포하여 커버테이프를 제조하고 이를 기존에 사용하는 캐리어테이프 바디에 150℃에서 0.4초간 40psi의 압력으로 열점착시킨 후 떼어내면서 박리강도를 측정하였는데 평균 50 그램중 정도의 박리강도를 보였다.

표 1

	제 1 열점착층			표면저항 (Ω/\square)	박리강도 (g.f)
	에틸렌 비닐아세테이트계 수지	스티렌계 수지	아크릴계 수지		
실시예 1	30	60	10	$10^{\text{sup}6}$	52
실시예 2	40	40	20	$10^{\text{sup}6}$	47
실시예 3	30	50	20	$10^{\text{sup}6}$	49
실시예 4	30	40	30	$10^{\text{sup}6}$	50

표 1에서 각 실시예에서의 에틸렌비닐아세테이트계 수지, 스티렌계 수지 및 아크릴계 수지함량은 고형분중의 함량%을 의미하며, 에틸렌비닐아세테이트계 수지는 비닐아세테이트 함량이 45중량%인 에틸렌 비닐아세테이트 이고, 스티렌계 수지는 폴리스티렌 이고, 아크릴계 수지는 폴리메틸아크릴 이다.

<실시예 5-7>

본 실시예는 25 미크론 두께의 폴리에스터 필름을 지지체 필름으로 사용하고 폴리에스터 필름과 제 1 열점착층과의 접착력 증진을 위하여 제 1 열점착제 조성물에 혼합한 아크릴계 접착제의 함량에 따른 박리강도의 효과를 알아본 것이다.

25 미크론 두께의 폴리에스터 필름에 제 1 열점착제 조성물을 30 미크론 두께로 형성한 후 여기에 다시 아크릴계 바인더 30 중량%, 전도성 고분자인 폴리에틸렌디옥시토펜 5 중량%, 에틸알콜 65 중량%을 혼합한 제 2 전도성 열점착제 조성물을 1 미크론 두께로 형성하였다. 한편 제 1 열점착제층 및 제 2 전도성 열점착제층이 형성되지 않은 지지체의 다른 일면에는 전도성 고분자인 폴리아닐린을 유효성분으로 함유하는 대전방지층을 공지의 방법을 이용하여 도포하였다.

본 실시예 5-7에서 제 1 열점착제 조성물은 실시예 1의 제 1 열점착제 조성물에 제 1 열점착제 조성물 무게에 대하여 아크릴기를 함유하는 접착제를 3-6중량% 혼합한 것이다.

지지체 표면에 제 1 열점착제 조성물, 제 2 전도성 열점착제 조성물을 공지의 방법으로 도포하여 커버테이프를 제조하고 이를 기존에 사용하는 캐리어테이프 바디에 150℃에서 0.4초간 40psi의 압력으로 열점착시킨 후 떼어내면서 박리강도를 측정한 바 49-53 그램중 정도의 박리강도를 나타내었다.

표 2

	제 1 열점착층				표면저항 (Ω/\square)	박리강도 (g.f)
	에틸렌 비닐아세테이트 수지	스티렌계 수지	아크릴계 수지	아크릴기 접착제		
실시예 5	30	60	10	3	10sup6	49
실시예 6	40	40	20	6	10sup6	51
실시예 7	30	50	20	3	10sup6	53

<실시예 8-11>

본 실시예는 제 2 전도성 열점착제의 효과를 검증하기 위한 것이다.

12 미크론 두께의 폴리에스터 필름에 28 미크론 두께의 폴리에틸렌을 적층한 적층필름을 지지체로 하고, 지지체 표면에 실시예 1의 제 1 열점착층을 30 미크론의 두께로 형성한 후 표 3에 기재된 실시예 8-11의 제 2 전도성 열점착제를 1 미크론 두께로 형성하고 제 1 열점착제층 및 제 2 전도성 열점착제층이 형성되지 않은 지지체의 다른 일면에는 전도성 고분자인 폴리아닐린을 유효성분으로 함유하는 대전방지층을 공지의 방법을 이용하여 도포하여 커버테이프를 제조하고 이를 기존에 사용하는 캐리어테이프 바디에 150℃에서 0.4초간 40psi의 압력으로 열점착시킨 후 떼어내면서 박리강도를 측정하였다.

실시예 8-11의 결과가 표 3에 나와 있듯이, 본 실시예의 방법에 의한 커버테이프 열점착층 최하위층의 표면저항은 10^4 - 10^8 옴/면적 정도의 표면저항을 보이고, 박리강도도 45-53 그램중 정도로서 제 2 전도성 열점착제 조성물을 지지체의 최하위층에 코팅해도 커버테이프의 박리강도는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

표 3

	전도성 물질	바인더	표면저항 (Ω/\square)	박리강도 (g.f)
실시예 8	폴리티오펜	아크릴계	10sup6	52
실시예 9	폴리티오펜	우레탄계	10sup6	47
실시예 10	폴리아닐린	아크릴계	10sup4	45
실시예 11	폴리피롤	아크릴계	10sup8	53

표 3에서 실시예 8 내지 실시예 11의 제 2 전도성 열점착제 조성물에 있어서 전도성 물질은 5중량%, 바인더 35중량%, 에틸알콜(용매) 60중량%를 사용하였다.

발명의 효과

본 발명의 기술을 이용하면 상온에서도 겔화가 없는 안정한 열점착제 조성물을 제조할 수 있으며 이를 이용하여 커버테이프 양면의 표면저항이 10^3 ~ 10^{12} 옴/면적 범위에서 조절이 가능하고 물, 에틸알콜, 이소프로필알콜 등의 용매에 저항성이 강하고 영구 대전방지가 가능하면서 전도성 입자의 발생이 없는 캐리어테이프용 커버테이프를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

캐리어 테이프용 커버테이프에 있어서, 지지체 일면에 형성된 제 1 열점착층, 상기 제 1 열점착층에 형성되는 제 2 전도성 열점착층을 구비하며, 열점착층이 형성되지 않은 지지체의 또다른 일면에 형성되는 전도성 고분자를 유효성분으로 함유하는 전도성 코팅층을 구비함을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 2.

제 1항에 있어서, 지지체는 폴리에스터, 연신 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 에틸렌 비닐아세테이트, 폴리아마이드 중에서 선택된 1종류의 고분자 필름 또는 2개 이상의 고분자가 적층된 필름임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 3.

제 1항에 있어서, 제 1 열점착층은 에틸렌 비닐아세테이트계 수지 5~40중량%, 스티렌계 수지 5~40중량%, 아크릴계 수지 10~89.89중량%, 산화방지제 0.01~0.2중량%, 가교제 0.1~2중량%의 혼합물을 용매에 대하여 고형분 10~30중량%로 녹여 사용하는 것을 특징으로 하는 캐리어테이프용 커버테이프

청구항 4.

제 1항에 있어서, 제 2 전도성 열점착층은 전도성 고분자 0.1~10중량%, 바인더 5~40중량%, 용매 50~85중량% 포함하는 것을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 에틸렌비닐아세테이트계 수지는 비닐아세테이트 함량이 40 몰중량% 이상인 에틸렌비닐아세테이트, 말레인산으로 변성된 에틸렌비닐아세테이트, 무수말레인산으로 변성된 에틸렌비닐아세테이트, 알콜 성분으로 변성된 에틸렌비닐아세테이트 또는 왁스가 함유된 에틸렌비닐아세테이트 중 어느 하나임을 특징으로 하는 캐리어테이프용 커버테이프

청구항 6.

제 3항에 있어서, 스티렌계 수지는 폴리스티렌, 스티렌-부타디엔, 스티렌-부타디엔-스티렌, 스티렌-이소프렌-스티렌, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 수지, 또는 이들로부터 변성된 변성 수지, 또는 말레인산으로 변성된 스티렌계 수지, 무수말레인산으로 변성된 스티렌계 수지, 알콜이 함유되어 변성된 스티렌계 수지 또는 왁스가 함유된 에틸렌-부틸렌-스티렌 수지 중 어느 하나임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 아크릴계 수지는 탄소수 1~4개의 알킬기를 함유한 폴리아크릴레이트, 폴리메틸아크릴, 폴리에틸아크릴, 폴리메틸에타크릴레이트, 폴리에틸에타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 폴리에틸메타크릴레이트 중 어느 하나임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 8.

제 3항에 있어서, 산화방지제는 인, 황 성분을 포함하는 힌더드 페놀계 또는 알킬기가 치환된 힌더드 페놀임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 9.

제 3항에 있어서, 가교제는 벤조일퍼옥사이드, 디큐밀퍼옥사이드, 아세틸시클로헥실술폰일퍼옥사이드, 디터셔리부틸퍼옥사이드, 디터셔리부틸퍼벤조에이트 또는 큐모하이드로퍼옥사이드 임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 10.

제 3항에 있어서, 용매는 톨루엔, 자일렌, 메틸에틸케톤, 메톡시에탄올, N-메틸 피로리디논 중에서 선택된 1종류 또는 2종류를 5 : 95 ~ 95 : 5의 비로 혼합한 혼합용매 임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 11.

제 4항에 있어서, 전도성 고분자는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤, 술폰닐기로 치환된 폴리아닐린, 탄소수가 4-10인 알킬기가 치환된 폴리티오펜, 에틸렌디옥시기가 치환된 폴리티오펜 중에서 선택된 어느 하나 임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 12.

제 4항에 있어서, 바인더는 카보닐기, 수산기, 에스테르기, 아크릴기, 우레탄기, 카르복실기, 카르복시산, 스티렌기, 아미드기, 이미드기, 말레인산, 무수말레인산 중에서 선택된 어느 한개의 관능기를 포함하는 수지를 단독 또는 두 종류 이상 혼합한 것 임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 13.

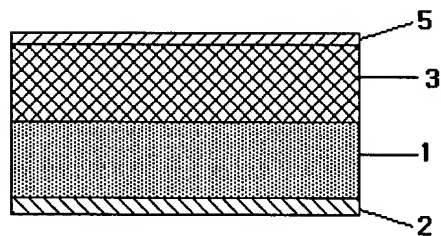
제 4항에 있어서, 경화제로서 멜라민, 이소시아네이트, 유기 약산화합물, 알킬 아민 중에서 선택된 어느 하나를 바인더 무계에 대하여 0.1~10% 포함하는 것을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

청구항 14.

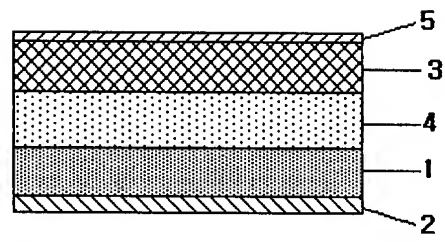
제 4항에 있어서, 용매는 클로로포름, 톨루엔, 에틸알콜, 증류수, 이소프로필알콜, 노말부탄올, 메탄올, 에틸아세테이트 중에서 선택된 1종류 또는 2종류를 5 : 95 ~ 95 : 5의 비로 혼합한 혼합용매 임을 특징으로 하는 캐리어 테이프용 커버테이프

도면

도면1



도면2



KR10-0390527

Abstract

PURPOSE: A method for preparing an antistatic layer on the surface of a base film, an adhesive tape prepared by the method and an antistatic article using the tape are provided, to allow the antistatic property to be maintained after a tape is unwound from a roll.

CONSTITUTION: The method comprises the steps of coating a conductive coating composition comprising 0.1-5 parts by weight of a conductive polymer, 10-50 parts by weight of an adhesive binder, 0.01-10 parts by weight of a surfactant and a solvent on the surface of a base film; and heating it at a temperature of 40-200 °C. The binder has a glass transition temperature of -40 °C or more, and the base film has a surface tension of 35 dyne/cm² or more. Preferably the surface of a base film is coated with a primer before it is coated with a conductive coating composition.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.
C09J 7/02

(45) 공고일자
(11) 등록번호
(24) 등록일자

2003년07월04일
10-0390527
2003년06월25일

(21) 출원번호 10-2001-0036795
(22) 출원일자 2001년06월26일
(73) 특허권자 서광석
대한민국
463-730
경기 성남시 분당구 수내동 파크타운 111-503
(72) 발명자 서광석
대한민국
463-020
경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운 119-1101
김종은
대한민국
135-120
서울특별시 강남구 신사동 554-3203
고정우
대한민국
135-092
서울특별시 강남구 삼성2동 해칭아파트나동 108호
김태영
대한민국
138-161
서울특별시 송파구 가락동 1-10현대빌라트 1002호
이보현
대한민국
130-070
서울특별시 동대문구 용두동 신동아아파트 104동 809호
(74) 대리인 황이남
(77) 심사청구 심사관: 김성수
(54) 출원명 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법 및 동방법에 의한 접착테이프

요약

본 발명은 정전기 방지성 점착 또는 접착테이프의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전도성 고분자 0.1~5 중량부, 점착용 바인더 10~50 중량부, 계면활성제 0.01~10 중량부 및 용매를 포함하는 대전방지층 형성을 위한 전도성 코팅 조성물을 기저표면에 도포하여, 섭씨 40~200도 범위에서 가열하여 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법 및 이를 통해 제조된 점착 또는 접착테이프를 개시한다.

본 발명에 의하면 표면저항이 10

3

~10¹⁰

오姆/면적 (Ω/□) 범위에서 조절이 가능하면서 테이프 롤에서 풀은 후에도 정전기 방지성이 유지되는 점착 또는 접착테이프를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법 및 동 방법에 의한 접착테이프에 관한 것이다.

정밀 전자기기의 경우 표면보호 및 접착 목적으로 여러 종류의 점착 및 접착테이프가 사용된다. 이들 테이프는 주로 폴리에스터, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 고분자 필름 표면에 한쪽 면에는 점착제 또는 접착제가 코팅되어 있고 반대 면에는 정전기 방지를 위해 대전방지제가 코팅되어 있다. 반대 면쪽의 대전방지제는 점착테이프 또는 접착테이프를 테이프 롤에서 풀을 때 발생하는 정전기를 완화하기 위해서 처리되고 있다.

상기와 같은 목적으로 종래에 사용되던 계면활성제는 대기 중의 수분과 결합하여 전도성을 나타내는 이온전도성 물질인데, 이는 기존에 여러 목적으로 유용하게 사용되어 왔다. 각종 테이프는 주로 롤 형태로 감겨져 있는데, 이때 롤 형태로 감겨져 있는 경우에는 점착제 또는 접착제층이 대전방지제 표면에 붙어 있는 형태가 된다. 이때 대전방지제로 사용한 계면활성제가 기저필름과의 접착력이 나빠기 때문에 롤에서 테이프를 풀을 때 계면활성제가 점착제 표면 또는 접착제 표면에 묻어나게 되어 테이프를 롤에서 풀을 때 대전방지성을 잃게 되고 또한 점착제의 점착성능 또는 접착제의 접착력이 저하되는 단점이 지적되고 있어 왔다. 이외에도 기존의 계면활성제를 사용할 경우 물, 에틸알콜, 이소프로필 알콜 등의 용매에 계면활성제가 씻겨 대전방지성을 잃거나 또는 수분의존성이 심하여 대기중 수분함량이 낮으면 대전방지성이 저하되는 단점도 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이와 같은 이유로 상기 단점을 보완한, 즉, 표면저항의 수분의존성이 없고 물 또는 기타 유기용매에 저항성이 강하며 점착제 또는 접착제를 붙였다가 떼어낸 후에도 대전방지성이 유지되는 새로운 대전방지성 점착 또는 접착테이프에 대한 연구가 필요하다.

본 발명은 점착 또는 접착테이프의 표면에 전도성 고분자로 이루어진 정전기 방지층을 형성하여 영구 대전방지성을 부여하는 전도성 코팅액 조성물을 제조하고 이를 테이프용 기저필름 표면에 도포하여 표면저항이 10^{10}

3

-10
10

오옴/면적 범위에서 조절이 가능한 영구 정전기 방지 점착 또는 접착테이프를 제공함을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 정전기 방지성 점착 또는 테이프를 제조하는 방법에 있어서, 전도성 고분자 0.1~5 중량부, 점착용 바인더 10~50 중량부, 계면활성제 0.01~10 중량부 및 용매를 포함하는 대전방지층 형성을 위한 전도성 코팅 조성물을 기저표면에 도포하여 섭씨 40~200도 범위에서 가열하여 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법을 포함한다.

또한 본 발명은 전도성 고분자 0.1~5 중량부, 점착용 바인더 10~50 중량부, 계면활성제 0.01~10 중량부 및 용매를 포함하는 대전방지층 형성을 위한 전도성 코팅 조성물을 기저표면에 도포하여 섭씨 40~200도 범위에서 가열하여 형성된 대전방지층을 포함하는 정전기 방지성 점착(접착) 테이프 및 동 테이프를 주재료로 하는 각종 대전방지 제품을 포함한다.

이하 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

정전기 방지성 대전방지 점착 또는 접착테이프를 제조하는 방법으로는 다음 두 가지를 들 수 있다. 첫번째 방법은 점착제 또는 접착제 자체에 대전방지성을 부여한 대전방지성 점착제 또는 접착제를 제조하는 방법이고, 다른 하나는 점착제 또는 접착제가 코팅되는 반대면에 점착제 또는 접착제를 붙인 후 다시 떼어낼 때 점착제 또는 접착제면에 묻어나지 않는 대전방지층을 부여하는 방법이다.

첫 번째 방법이 대전방지 점착 또는 접착테이프를 제조하는데 있어서 가장

이상적이고 적극적인 방법이기기는 하나, 현재의 기술로는 아직까지 구현하지 못하고 있는 고도의 기술을 요하는 방법이다. 반면에 첫 번째 방법보다는 소극적인 방법이기기는 하지만 두 번째 방법은 기술적으로 어려운 대전방지성 점착제 또는 점착체를 개발하기 보다는 이들이 코팅되는 반대층에 기저필름과 상용성이 좋은 대전방지제를 코팅하여 점착제 또는 점착체를 붙인 후 이를 다시 떼어내도 대전방지제가 그대로 붙어 있게 하는 방법으로서, 이 방법 또한 결국 테이프를 붙여서 풀러낼 때 정전기 발생을 방지할 수 있는 방법이다.

본 발명은 먼저 점착 또는 점착테이프용 지지필름의 한쪽 면에 점착성과 전도성을 부여할 수 있는 전도성 코팅액을 제조하고, 상기 코팅액을 지지필름의 한쪽 면에 도포하여 전도성을 갖는 대전방지층을 형성하는 방법을 개시한다.

정전기 방지용 전도성 코팅액은 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 전도성 고분자 0.1~5 중량부와, 점착성 증진용 바인더 10~50 중량부와, 상기 성분의 분산을 돕는 계면활성제 0.01~10 중량부와, 용매로서 아소프로필알콜, 에탄올, 메탄올, 물, 톨루엔, 클로로포름, 1-메틸-2-피롤리딘논 등에서 선택된 적어도 1종으로 40~85 중량부를 혼합하여 제조한다.

상기와 같이 제조된 전도성 코팅액은 그라바아, 카스바, 나이프 또는 코마법을 이용하여 0.1~10 미크론의 두께로 코팅하여 40~200℃에 방치하여 1~20분간 정도 건조하면 용매가 휘발되면서 전도성 대전방지층이 표면에 코팅된 점착 또는 점착테이프용 기저필름을 제조할 수 있다.

상기 기저필름의 다른 한쪽 면에는 기존의 실리콘계, 아크릴계 또는 에폭시계 점착제 또는 점착제를 도포하여 최종적으로 대전방지성 점착 또는 점착테이프를 제조한다.

상기 전도성 코팅액에서 가장 중요한 성분은 전도성을 부여하는 전도성 고분자인데, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 등의 모든 전도성 고분자를 사용할 수 있다. 또한 변성 전도성 고분자도 사용할 수 있는데, 예를 들어, 술폰닐기로 치환된 폴리아닐린, 탄소수가 4~10인 알킬기가 치환된 폴리티오펜, 에틸헨디옥시기가 치환된 폴리티오펜 등이 이에 속한다.

전도성 고분자의 경우 모노머, 산화제 및 도판트를 혼합한 용액을 도포한 후 가열하여 지지필름 표면에서 전도성 고분자를 직접 합성하여 대전방지층을 형성하거나 또는 이미 고분자 형태로 만들어진 전도성 고분자를 적당한 바인더와 용매를 혼합하여 전도성 코팅액을 만든 후 이를 지지필름 표면에 도포한 후 건조하여 고분자 표면에 전도성 막을 형성해도 동일한 효과를 얻을 수 있다.

용매는 메틸알콜, 에틸알콜, 아소프로필알콜, 노르말부탄올, 물, 톨루엔, 자일렌, 1-메틸-2-피롤리딘논, 클로로포름, 에틸아세테이트, 2-메톡시에탄올 중에서 선택된 1종류를 사용하거나 또는 상기 용매를 2 종류 이상 서로 5:95~95:5의 비로 혼합하여 사용할 수 있다.

전도성 코팅액을 기저필름 표면에 코팅할 때는 전도성 물질을 바인더와 혼합해야 하는데, 이때 사용할 수 있는 바인더는 유리전이온도가 섭씨 영하 40도 이상인 바인더인 한 특정한 종류에 한정되지 아니한다. 상기과 같은 조건을 만족하는 구체적인 바인더로는 아크릴, 우레탄, 에스터, 에테르, 에폭시, 아미드, 이마드, 스티렌계 수지 등을 들 수 있다. 유리전이온도가 상기 온도보다 낮을 경우에는 코팅면 표면이 손에 밀릴 수 있을 정도로 부드럽게 되어 사용할 수 없는 단점이 있어 불편하다.

코팅용으로 사용되는 필름의 경우 필름 표면의 계면장력이 매우 중요한데, 일반적으로 계면장력이 35 다인/면적(dynes/cm²)

) 이상이면 코팅이 잘 된다. 예를 들어, 일반적으로 가장 많이 사용되는 폴리에스터 또는 폴리아미드 필름의 경우 일반 아크릴계, 우레탄계, 아미드계 또는 이마드계 바인더를 사용하면 무리없이 점착력 좋은 코팅층을 얻을 수 있다. 그러나 표면장력이 낮은 고분자인 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 경우에는 표면을 별도로 코로나 처리하여 표면장력이 최소 35 다인/면적 이상이 되도록 하면 충분하다.

만일 표면을 코로나 처리하지 않을 경우에는 염소화 수지를 포함하는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌용 프라이머를 일차 코팅한 후 그 위에 전도성 코팅액을 도포하면 점착력이 매우 좋은 전도층을 형성할 수 있다. 이러한 목적으로 만들어진 프라이머로는 구체적으로는 국내 삼화페인트 사의 "슈퍼 PE"가 있다.

2 종류 또는 그 이상의 바인더를 혼합하여 사용하거나 경우에 따라서는 프라이머 처리에 사용되는 프라이머와 바인더가 서로 다른 경우에도 프라이머와 바인더가 서로 상용성이 있으면 동일한 접착력 증진효과를 얻을 수 있다. 또한 바인더 또는 프라이머 성분을 기저 고분자에 미리 혼합하면 프라이머 처리와 동일한 효과를 얻을 수 있다.

전도층을 경화시킬 필요가 있는 경우 상기 바인더에 경화제를 혼합하여 경화시킬 수 있다. 대표적인 경화제로는 아크릴계 바인더 사용 시 멜라민과 이소시아네이트 등이 있는데, 경화제의 함량은 경화정도 및 경화시간 등에 따라 다르기는 하지만 일반적으로 바인더 함량에 대하여 0.1~5 중량부가 바람직하다. 상기와 같은 제한을 두는 이유는 만약 경화제 함량이 0.1 중량부 미만인 경우 경화효과가 미미하게 되어 바람직하지 아니하고 5 중량부를 넘게 되면 그 이상의 증가효과를 기대하기 곤란하여 상기 범위로 함이 좋다.

이하 본 발명의 내용을 실시예를 통해 구체적으로 설명하고자 하나 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 예시일 뿐 본 발명의 권리 범위를 한정하는 것은 아니다.

<실시예 1>

3,4-폴리에틸렌디옥시타오펜 분산 용액 4g, 수용성 아크릴계 바인더 (T_g=10

°C) 9.6g, 아크릴 경화제 0.2g, 조닐 첨가제(듀폰사) 0.01g 및 에틸렌 글리콜 0.2g을 첨가하여 25g의 에틸알콜 및 아이소프로필 알콜 혼합 용액에 녹여 폴리에스터 필름에 코팅 한 후 100°C에서 2분간 건조하였다. 상기방법으로 제조된 필름의 표면저항은 10

Ω/□이며 ASTM D3359법에 의한 접착력은 5B였다. 또한 자외선(UV) 스펙트럼으로 관찰한 550nm에서의 투명도는 필름 대비 98%이고 점착제 성분과 붙여 5일간 방치한 후의 저항은 10

Ω/□로 관찰되었다.

<실시예 2>

3,4-폴리에틸렌디옥시타오펜 수분산 용액 4g, 수용성 우레탄계 바인더 (T_g=35

°C) 8.9g, 우레탄 경화제 0.18g, 조닐 첨가제(듀폰사) 0.01g 및 에틸렌 글리콜 0.2g을 첨가하여 25g의 에틸알콜 및 아이소프로필 알콜 혼합 용액에 녹여 폴리에스터 필름에 코팅 한 후 100°C에서 2분간 건조하였다. 상기방법으로 제조된 필름의 표면저항은 10

Ω/□이며 ASTM D3359법에 의한 접착력은 5B였다. 또한 UV 스펙트럼으로 관찰한 550nm에서의 투명도는 필름 대비 98%이고, 점착제 성분과 붙여 5일간 방치한 후의 저항은 10

Ω/□로 관찰되었다.

<실시예 3>

도데실벤젠술폰산으로 도핑된 폴리아닐린 3g, 용제타입 아크릴계 바인더 용액 (T_g: 60

°C) 5g, 아크릴 경화제 0.12g, FC430(3M사) 0.01g, 톨루엔 10g, 노르말 부탄올 10g을 폴리에스터 필름에 코팅한 후 100°C에서 5분간 건조하였다. 상기방법으로 제조된 필름의 표면저항은 10

Ω/□이며 ASTM D3359법에 의한 접착력은 5B였다. 또한 UV 스펙트럼으로 관찰한 550nm에서의 투명도는 고분자 쉬트 대비 75%이고, 점착제 성분과 붙여 5일간 방치한 후의 저항은 10

Ω/□로 관찰되었다.

<실시예 4>

염화철로 도핑된 폴리피롤 용액 3g, 용제타입 경화 후 우레탄이 생성되는 아크릴-폴리올 바인더 용액(Tg: 45℃) 5g, BYK-310(BYK사) 0.01g, 올루엔 10g, 노르말 부탄올 10g을 경질 폴리에스터 필름에 코팅한 후 100℃에서 5분간 건조하였다. 상기방법으로 제조된 필름의 표면저항은 10⁸

Ω/□이며 ASTM D3359법에 의한 접착력은 5B였다. 또한 UV 스펙트럼으로 관찰한 550nm에서의 투명도는 필름 대비 80%이고, 점착제 성분과 붙여 5일간 방치한 후의 저항은 10⁷

Ω/□로 관찰되었다.

발명의 효과

본 발명에 의하면 표면저항이 10³

~10¹⁰

오姆/면적 범위에서 조절이 가능하고 물, 에틸알콜, 이소프로필알콜 등의 용매에 저항성이 강하면서 영구 대전방지가 가능한 정전기 방지성 점착 또는 접착테이프를 제조할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

정전기 방지성 점착 또는 테이프를 제조하는 방법에 있어서, 전도성 고분자 0.1~5 중량부, 점착용 바인더 10~50 중량부, 계면활성제 0.01~10 중량부 및 용매를 포함하는 대전방지층 형성을 위한 전도성 코팅 조성물을 기저표면에 도포하여 40~200℃ 범위에서 가열하여 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 전도성코팅조성물을 기저표면에 도포하기 전에 프라이머를 일차 코팅하는 단계를 추가로 구비함을 특징으로 하는 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 바인더는 유리전이온도가 영하 40℃ 이상인 바인더로 함을 특징으로 하는 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 코팅조성물에 바인더 성분을 경화시키는 별도의 경화제를 추가로 포함함을 특징으로 하는 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 기저필름은 계면장력이 35 dynes/cm²

이상임을 특징으로 하는 기저필름 표면에 대전방지층을 형성하는 방법.

청구항 6.

전도성 고분자 0.1~5 중량부, 점착용 바인더 10~50 중량부, 계면활성제 0.01~10 중량부 및 용매를 포함하는 대전방지층 형성을 위한 전도성 코팅 조성물을 기저표면에 도포하여 40~200℃ 범위에서 가열하여 형성된 대전방지층을 포함하는 정전기 방지성 점착테이프.

청구항 7.

특허청구범위 제 6항의 테이프를 주재로 하는 각종 대전방지 제품.